



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

HANNELE TYKKÄ

UV-KOVETTUVAN TARRALIIMAN KOVETTUMISASTEEN VAIKU-  
TUS LIIMAN OMINAISUUKSIIN

Diplomityö

Tarkastaja: professori  
Helge Lemmetyinen  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty luon-  
nontieteiden ja ympäristötekniikan  
tiedekuntaneuvoston kokouksessa  
15. elokuuta 2012

## TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

**TYKKÄ, HANNELE:** UV-kovettuvan tarraliiman kovettumisasteen vaikutus liiman ominaisuuksiin

Diplomityö, 63s, 8 liitesivua

Syyskuu 2012

Pääaine: Kemia

Työn tarkastaja: professori Helge Lemmetyinen

Avainsanat: UV-kovettuva liima, radikaalipolymeraatio, tarraetiketti, kovetusaste

UV-kovettuvat kuumasulaliimat ovat olleet viime vuosina suuren kiinnostuksen kohteena liimateollisuudessa. Suurin osa käytössä olevista liimoista ovat liuotin- tai vesipohjaisia, jolloin liimapinnan kovettuminen vaatii aina liuottimen tai veden poiston. UV-kovettuvilla liimoilla ei tarvita liuottimen poistoa, koska ne ovat valmiiksi 100 % kiinteitä. UV-kovettuvat kuumasulaliimat sulatetaan ennen levitystä ja ne kovettuvat UV-valon vaikutuksesta. Ennen tätä työtä UV-kovettuvia liimoja on käytetty pääsääntöisesti vain muovipinnoille, mutta tässä työssä on tarkoitus tutkia niiden soveltuvuutta paperipinnoille.

UV-kovettuvat liimat polymeroituvat radikaalipolymeraatiolla. Radikaalipolymeraatiossa fotoinitiaattori absorboi ultraviolettisäteilyn, jolloin syntyy vapaa radikaali. Se reagoi monomeerin kanssa muodostaen radikaalipolymeerin. Radikaalipolymeeri reagoi edelleen monomeerien tai oligomeerien kanssa, kunnes tapahtuu terminaatio kahden radikaalin reaktiossa.

Työtä varten suoritettiin kaksi koeajoa. Ensimmäisen koeajon perusteella valittiin tutkittavat kahdeksan näytettä. Sivelymäärä, pintapaperi ja kovetusaste valittiin muuttujiksi, liiman pysyessä vakiona. Vertailemalla tuloksia keskenään voitiin vetää johtopäätöksiä näiden vaikutuksista tarraetiketin ominaisuuksiin.

Tarraetiketin tärkeimmät ominaisuudet ovat tarttuvuus, adheesio ja koheesio. Tarttuvuutta mitataan *tack*-testillä, adheesiota *peel*-testillä ja koheesiota *shear*-testillä. Näiden lisäksi tarraetiketeille suoritettiin muita visuaalisia testejä, kuten vedenkestotesti, tarttuvuus kylmälle ja kostealle pinnalle sekä koeputkiliputustesti. Lisäksi näytteille tehtiin DMTA-mittaus, joka mittaa materiaalin viskoelastisia ominaisuuksia.

Työn tarkoituksena on selvittää voidaanko UV-kovettuvat tarraliiman ominaisuuksia muuttaa kovettumisastetta muuttamalla. Lisäksi tutkittiin pintapaperin valinnan ja sivelymäärän vaikutuksia tarraetiketin ominaisuuksiin. Huomattiin, että kovettumisasteella on vaikutusta joihinkin liiman ominaisuuksiin. Eroavaisuudet kuitenkin pienivät, kun näytteitä oli vanhennettu eri olosuhteissa. Myös sivelymäärällä oli vaikutusta tarraliiman ominaisuuksiin. Suurin vaikutus liiman vanhenemiseen oli pintapaperilla. Työ tehtiin yhteistyössä UPM Raflatac Oy:n kanssa.

## ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Technology

**TYKKÄ, HANNELE:** Effect of the curing rate on UV-curable pressure sensitive adhesive's properties

Master of Science Thesis, 71 pages, 8 Appendix pages

September 2012

Major: Chemistry

Examiner: Professor Helge Lemmetyinen

Keywords: UV-curable adhesive, radical polymerization, pressure sensitive label, curing rate

UV-curable hot melt adhesives have been under interest in adhesive industry. Most of adhesives in current use are solvent- or water-based. Curing of solvent- or water-based adhesive always requires a vaporization of solvent. With UV-curable adhesives it is not needed because they are 100 % solid material. UV-curable hot melt adhesives are melted before coating and they are cured under ultraviolet radiation. Before this thesis UV-curable adhesives were used with plastic films mainly but in this thesis they are tested with paper materials.

UV-curable adhesives are polymerized via radical polymerization. In radical polymerization photoinitiator is receive the ultraviolet radiation ja free radical borns. Free radical reacts with monomer producing radical polymer. Radical polymer reacts with another monomer or oligomer creating network until two radical reacts together and termination happens.

For this thesis two test runs were made. Second test run was based on the first one. Actual research material contained eight samples with same adhesive in every one. Coating weight, papermaterial and curing rate were variables. Comparing the results conclusions about the effects on label's properties can be made.

The most important properties for label are tackiness, adhesion and cohesion. Tack measures the tackiness, peel measures the adhesion and shear measures the cohesion. In addition labels were tested visually with water resistance test, adhesion on cold and wet surface test and mandrel hold test. All samples were measured with DMTA which measures the viscoelastic properties of material.

The purpose of this thesis was to find out if it is possible to affect the label's properties by changing the curing rate. It was also studied the affect of paper choice and coating weight on the properties. It was shown that curing rate has some influence on label's properties but influence was lost after ageing the samples under different conditions. Also Coating weight affect the properties. Biggest influence on the aging had the paper used.

Thesis was made in co-operation with UPM Raflatac Inc.

## ALKUSANAT

Diplomityö on tehty yhteistyössä UPM Raflatac Oy:n kanssa. Työn kokeelliset osuudet tehtiin talven 2011–2012 aikana Tampereen tehtaalla. Kirjoitusosuus suoritettiin kevään 2012 aikana ja loppuviimeistely elokuun helteitä odotellessa. Työ oli osa projektia, jossa suunniteltiin uusia käyttöalueita UV-kovettuville liimoille. Työn tekeminen ja aiheen tutkiminen hyödytti molempia osapuolia. Oli mukava tehdä työtä, jolla on tarkoitus ja työn tuloksia voidaan hyödyntää tulevaisuudessa yrityksessä.

Ensimmäiseksi haluan kiittää lämpimästi työni ohjaajaa UPM Raflatacin Hannu Lainetta, joka vilpittömästi ajatteli aina parastani ja yhteistyöllä saimme projektin kunnialla loppuun. Lisäksi haluan kiittää myös Jari Herrasta ja Tero Metsäjokea sekä muita projektiin osallistuneita henkilöitä, joiden avustuksella ja ohjauksella pystyin rauhassa tekemään työtäni.

Haluan kiittää myös koko UPM Raflatacin tuotekehityksen työntekijöitä, jotka ovat vuosien saatossa antaneet minulla useita hyviä kokemuksia ja aina olleet avuliaita tarpeen vaatiessa. Kiitos kuuluu tietenkin myös muillekin tehtaan työntekijöille. Viihdyin UPM Raflatacilla hyvin ja haikkeudella suljen tehtaan portin takanani.

Tärkein tuki välillä kivikkoisellakin opiskelupolulla on tullut kotoa. Mieheni Anssi, vanhempani Liisa ja Jorma sekä sisarukseni Jaakko ja Karoliina ovat olleet tukeni ja turvani unohtamatta ystäviäni ja muista sukulaisia, kiitos kaikille teille. Ilman mainintaa ei voi jäädä karvaiset kaverini Nelli ja Veeti, jotka joka päivä pakottivat ulos ja vaativat nousemaan tietokoneen äärestä pois.

Tampereella 3.8.2012

Hannele Tykkä

# SISÄLLYS

1	Johdanto .....	1
2	Tarralaminaatti .....	3
2.1	Tarralaminaatin rakenne.....	3
2.1.1	Pintamateriaali .....	3
2.1.2	Taustamateriaali.....	4
2.1.3	Liima.....	4
2.2	Tarralaminaatin valmistus.....	5
2.3	Etiketin kiinnittäminen.....	6
3	Valokemialliset reaktiot .....	7
3.1	Absorptio ja virittyminen .....	7
3.2	Radikaalipolymeraatio .....	11
3.3	Fotoinitiaattorit.....	12
4	UV-kovettuvat kuumasulaliimat .....	14
4.1	Akryylipohjaiset liimat.....	14
4.2	Kuumasulaliimat .....	16
4.3	UV-kovettuvat liimat .....	16
5	Tutkimusmenetelmät.....	22
5.1	Liiman ominaisuudet.....	22
5.1.1	DMTA-menetelmä.....	22
5.1.2	Tack .....	23
5.1.3	Peel.....	24
5.1.4	Staattinen ja dynaaminen shear.....	24
5.1.5	Muut mittaukset .....	25
5.1.6	Vanhentaminen .....	25
5.2	Mittamenetelmien luotettavuuden arviointi .....	26
5.2.1	t-jakauma .....	26
5.2.2	Toleranssiväli.....	26
5.2.3	Mittausten toleranssivälit.....	26
5.3	Koejärjestelyt .....	27
5.3.1	Ensimmäinen koeajo.....	27
5.3.2	Koeajon suunnittelu .....	30
6	Tulokset.....	31
7	Tulosten tarkastelu .....	37
7.1	Tack-mittaus.....	38
7.2	Peel-mittaus.....	40
7.3	Staattinen shear .....	41
7.4	Dynaaminen shear .....	43
7.5	DMTA-mittaus .....	44
7.5.1	Vaimennussuhde $\tan \delta$ .....	44

7.5.2	Häviömoduli, $G''$ .....	47
7.5.3	Varastomoduli, $G'$ .....	49
8	Johtopäätökset .....	52
	Lähteet .....	55
	Liite 1: näytteen 1 DMTA-mittaustulos	
	Liite 2: näytteen 2 DMTA-mittaustulos	
	Liite 3: näytteen 3 DMTA-mittaustulos	
	Liite 4: näytteen 4 DMTA-mittaustulos	
	Liite 5: näytteen 5 DMTA-mittaustulos	
	Liite 6: näytteen 6 DMTA-mittaustulos	
	Liite 7: näytteen 7 DMTA-mittaustulos	
	Liite 8: näytteen 8 DMTA-mittaustulos	

## TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

Adheesio	Kahden eri materiaalin välinen vetovoima
Dispersioliima	Liima, jonka sideaineen polymeerit ovat pieninä pisaroina kantoaineessa
DMTA	Dynaaminen mekaaninen lämpöanalyysi ( <i>eng. dynamic mechanical thermal analysis</i> ). Mittaa materiaalin viskoelastisia ominaisuuksia lämpötilan tai taajuuden funktiona.
<i>FTM</i>	<i>Finat Test Method</i> . Standardi, johon mittaukset perustuvat
HOMO	Korkeimmalla energiatilalla oleva miehitetty orbitaali ( <i>eng. highest occupied molecular orbital</i> )
Koheesio	Materiaalin sisäinen vetovoima
Kuumasulaliima	Materiaali, joka sulatetaan korkeassa lämpötilassa ja kovettuu lämpötilan laskiessa
Lasiirtymälämpötila, $T_g$	Lämpötila, jossa polymeeri muuttuu lasimaisesta kovasta ja hauraasta materiaalista kumimaiseksi tai nahkamaiseksi materiaaliksi.
LUMO	Matalimmalla energiatilalla oleva miehittämätön orbitaali ( <i>eng. lowest unoccupied molecular orbital</i> )
Radikaali	Atomi tai molekyyli, jolla on pariton määrä elektroneja
UV-säteily	Ultraviolettisäteily

# 1 JOHDANTO

Liima on materiaali, joka yhdistää kaksi pintaa yhteen pysyvästi. Liima muodostaa sidoksia molempien puolien kanssa. Lopullisessa tuotteessa on kaksi osaa, jotka ovat liimautuneet toisiinsa. Adheesio on voima, joka pitää kaksi erityyppistä materiaalia yhdessä. Voima voi olla tyypiltään van der Waals –voima, kemiallinen sidos tai elektrostaattinen vuorovaikutus. [1, s. 3]

Liimat materiaalina voidaan jakaa useaan eri kategoriaan, esimerkiksi kemiallisen rakenteen tai funktionaalisuuden mukaan. Luonnolliset liimat ovat joko eläinperäisiä liima-aineita, kaseiini- tai proteiinipohjaisia tai luonnonkumipohjaisia liimoja. Synteettisiä liimoja ovat muun muassa akryyli-, epoksi-, ja silikonipohjaiset liimat sekä tarraliimat (eng. *pressure sensitive adhesive, PSA*). [1, s. 4]

Tärkeimmät, liiman kykyyn sitoutua pintaan, vaikuttavat ominaisuudet ovat: liiman valinta, puhtaus, pinnan kostuminen (eng. *wetting*) ja liiman kovettumisprosessi. Erilaisia liimoja on olemassa lukuisia. Käyttötarkoitukseen sopivan liiman löytäminen vaikuttaa tuotteen ominaisuuksiin merkittävästi. Likaisuus ja pinnan epäpuhtaudet vaikeuttavat liima tarttumista. Lika, öljy, kosteus ja oksidikerros pinnalla heikentävät liiman tarttuvuutta. Epätasainen pinta ei kostu liimasta yhtä hyvin kuin tasainen pinta, jolloin liiman tarttuvuus on heikompi. [1, s. 5]

Tarraetiketti koostuu kolmesta osasta: pintamateriaalista, liimasta ja taustamateriaalista. Jokainen osa vaikuttaa liiman ominaisuuksiin. Tässä työssä keskitytään pääsääntöisesti vain liiman ominaisuuksiin. Käytettävää liimaa muokataan muuttamalla sivelymäärää ja kovetusastetta. Käytetty liima on polyakrylaattipohjainen kuumasula-liima, joka kovettuu ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta. Kovettumisastetta säädelään säätämällä UV-lamppujen tehoa.

Tärkeimmät tarraetiketin ominaisuuksia mittaavat suureet ovat *tack*, *peel* ja *shear*. *Tack*-arvo kuvaa tarraetiketin tarttuvuutta, *peel*-arvo kuvaa adheesiota ja *shear*-arvo kuvaa koheesiota. *Shear*-mittaus tehdään sekä staattisesti että dynaamisesti. Näiden lisäksi tarraetiketin soveltuvuutta loppukäyttökohteeseen testataan erilaisilla visuaalisilla testeillä. Tarraetiketin viskoelastisia ominaisuuksia tutkittiin DMTA-menetelmän avulla.

Työ tehtiin yhteistyössä UPM Raflat Oy:n kanssa. Työ on osa projektia, jossa tarkoituksena on löytää uusia sovelluskohteita ja käyttötarkoituksia UV-kovettuville liimoille. Lähtökohtana on ajatus, että kovettumisteella voidaan muokata liiman ominaisuuksia ja mahdollisesti halvemmalla materiaalilla korvata kalliimpi säilyttäen vastaavat ominaisuudet. Ennen kyseinen liima on ollut pääsääntöisesti käytössä vain muo-



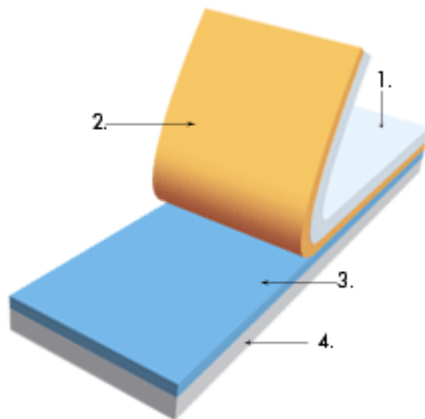
vipinnoilla ja projektin aikana on tutkittu sen soveltuvuutta paperipintamateriaalien kanssa.

## 2 TARRALAMINAATTI

Tarralaminaattia käytetään etikettien valmistamiseen. Ennen tarraetikettejä etiketti liimattiin kiinni tuotteeseen. Tarralaminaatti sisältää liimapinnan valmiina, joten se voidaan kiinnittää suoraan tuotteeseen kevyen paineen avulla. Tarraetikettiä voidaan käyttää lähes missä tahansa sovelluskohteessa, koska tarran ominaisuuksia voidaan muokata halutuiksi muuttamalla tarran komponentteja. [2, s. 745–746]

### 2.1 Tarralaminaatin rakenne

Tarralaminaatti koostuu kolmesta osasta: pinnasta, liimasta ja taustasta. Kuvassa 2.1 on esitetty tarralaminaatin rakenne. Se koostuu pintamateriaalista, liimasta ja taustamateriaalista. Taustamateriaalin pinnalla on ohut silikonikerros, joka suojaa liimaa ja helpottaa etiketin irrottamista taustamateriaalista.



**Kuva 2.1** Tarralaminaatin rakenne. 1. pinta, 2. liima, 3. silikonikerros 4. tausta [3]

Jokaisella tarralaminaatin osalla on tärkeä osa tarralaminaatin ominaisuuksiin. Yhdistelemällä eri vaihtoehtoja saadaan useita eri vaihtoehtoja moniin erilaisiin sovelluksiin.

#### 2.1.1 Pintamateriaali

Tarralaminaatin pintamateriaali voi olla joko paperia tai muovia. Halvin ja yleisimmin käytetty materiaali on valkaistu, toiselta puolelta pinnoitettu voimapaperi. Pintapaperi voi olla myös värillinen tai pinnoitettu. Kiiltäväpinta- ja metalloidut paperit ovat suosittuja varsinkin kauneustarvike- ja virvoitusjuomapakkauksissa. [2, s. 749]

Muovipintoja käytetään yleisesti muovisissa pakkauksissa. Muovipintoina käytetään pääsääntöisesti polyeteeniä ja polypropeenä. Muovipinnat ovat joustavia eivätkä näin ollen rypisty helposti. [2, s. 746–750]

### 2.1.2 Taustamateriaali

Silikonipäällysteisten taustamateriaalien kehittäminen auttoi tarraetikettien kehittymistä. Tarralaminaatin taustan tarkoituksena on suojata liimapintaa, kunnes etiketti kiinnitetään tuotteeseen. Etiketöinnissä tarralaminaatin täytyy irrota taustamateriaalista helposti. Etiketti irrotetaan taustastaan taivuttamalla taustamateriaalia alaspäin. Etiketin irtoaminen vaatii tarpeeksi pienen voiman liiman ja silikonin välillä sekä alhaisissa että korkeissa nopeuksissa. Tällöin puhutaan laminaatin *release* -arvosta. Taustamateriaalin ja silikonin valinta riippuu muista tarralaminaatin osista ja tarralaminaatille asetetuista vaatimuksista. Taustamateriaalina käytetään sekä paperia että muovia. Paperi repeää helpommin kuin muovi sekä päästää kosteutta ja ilmaa lävitseen. Taustamateriaalin tulee olla myös sileäpintainen, jolloin sekä silikonin että liimakerros ovat mahdollisimman tasaisia. Varsinkin läpinäkyvissä etiketeissä liimapinnan tasaisuus korostuu, jolloin valitaan muovitausta tasaisen lopputuloksen saamiseksi. [2, s. 750–754]

Silikonikerros levitetään taustamateriaalin päälle ja kovetetaan. Yleensä tämä tehdään eri aikaa kuin liiman sively, mutta se voidaan tehdä myös samassa linjassa liiman sivelyn kanssa. Silikonikerroksen määrä on noin  $0,6\text{--}0,8\text{ g m}^{-2}$ . [2, s. 754]

### 2.1.3 Liima

Paineherkällä tarraetikettiliimalla (eng. *pressure sensitive adhesive, PSA*) tarkoitetaan liimaa, joka ei tarvitse aktivoituaakseen veden tai muun liuottimen läsnäoloa tai lämmitystä. Ne ovat tarttuvia huoneenlämpötilassa ja tarttuvat kiinni pienen paineen, esimerkiksi käden paineen, vaikutuksesta. [4, s. 207]

Etikettitarralla täytyy olla hyvä tarttuvuus kiinnityspintaan. Etiketti asetetaan pinnalle nopeasti minimi paineella, jolloin sen täytyy tarttua kunnolla kiinni välittömästi. Hyvä etiketti tarttuu hyvin erilaisiin pintoihin, joita käytetään esimerkiksi pakkauksissa. Erityisille sovelluskohteille voidaan kehittää tarkoitukseen sopiva laminaatti, tällaisia ominaisuuksia ovat muun muassa liuottimien kesto, vedenkesto, irrotettavuus ja alhaisen lämpötilan kesto. Joissain tapauksissa etiketti kiinnitetään kylmässä kostealle pinnalle tai suoraan esimerkiksi hedelmän pinnalle. Näissä tapauksissa liimalta vaaditaan erityisiä ominaisuuksia, jolloin jokaiselle käyttötarkoitukselle täytyy löytää sopiva materiaali. [2, s. 754–755]

Liiman määrä tarralaminaatissa on yleensä noin  $15\text{--}35\text{ g m}^{-2}$ . Liimapinnan pak-suun on tällöin noin  $20\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$ . Liiman määrä vaikuttaa tarran ominaisuuksiin. [2, s. 754]

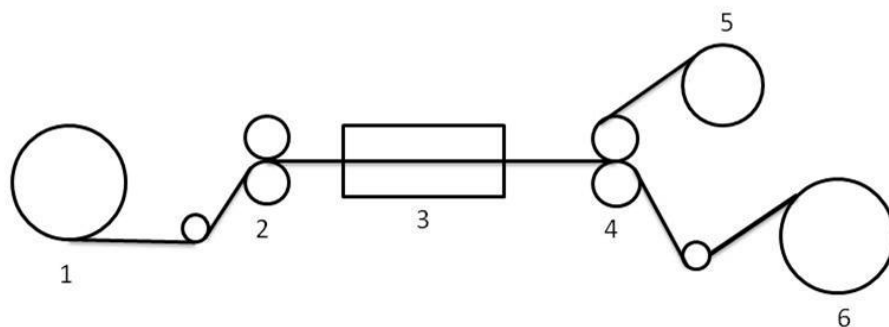
Tarraetiketeissä käytettävät liimat voidaan jakaa karkeasti kolmeen kategoriaan: liuotinpohjaiset, vesipohjaiset ja kuumasulaliimat (eng. *hotmelt*). Liuotinsysteemeissä liima on liuenneena sopivaan liuottimeen, jolloin kuiva-ainepitoisuus on noin 45 %.

Yleisesti käytettyjä liuottimia ovat heptaani ja joskus tolueeni. Vesipohjaiset systeemit ovat emulsioita, joissa kuiva-ainepitoisuus on noin 65 %. Kuumasulaliimoissa ei ole ollenkaan liuotinta, jolloin niiden kuiva-ainepitoisuus on 100 % sulassa muodossa. [2, s. 755]

Tarraetiketit voidaan jakaa kahteen kategoriaan niiden käyttötarkoituksen mukaan: pysyviin (eng. *permanent*) ja irrotettaviin (eng. *removable*). Suurin osa tarraetikeistä on pysyviä eli niitä ei voi kiinnityksen jälkeen irrottaa rikkomatta etiketin rakennetta. Irrotettavat etiketit voidaan kiinnityksen jälkeen irrottaa yhdessä osassa ja niiden paikkaa voi muuttaa. Irrottavuuteen vaikuttaa muun muassa kiinnityspinnan materiaali, kiinnitysaika ja lämpötila. On olemassa myös tarramateriaaleja, jotka voidaan irrottaa veden tai alkalien avulla. Tällaisia liimoja käytetään esimerkiksi kierrätyspulloissa. Alkalilla irrotettava liima on yleensä akryylipolymeeri, jossa on hydroksyyli-ryhmä. Näiden kahden ominaisuuden lisäksi tarraetiketit voidaan jakaa useaan eri ryhmään kuten kylmäkestävät ja suoraan ruoka-aineisiin kiinnitettäviksi sopiviin. [2, s. 756–757]

## 2.2 Tarralaminaatin valmistus

Tarralaminaatti valmistetaan yleisesti käänteisellä tekniikalla, jossa liima sivellään taustamateriaalille ja pinta liitetään vasta kuivuneen liiman päälle. Tällöin pintamateriaali ei joudu rasituksen alaiseksi laminoinnin aikana. Kuvassa 2.2 on esitetty yksinkertaisesti laminointikoneen rakenne. Ensimmäisessä vaiheessa rullalla oleva, valmiiksi silikonoitu taustamateriaali rullataan auki. Silikonipinnan päälle annostellaan liima yleensä ekstruusiosuuttimen avulla. Annostelun jälkeen liimapinta kovetetaan joko haihduttamalla liuottimen tai ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta. Kovettuneen liimapinnan päälle asetetaan pintamateriaali ja laminaatti puristetaan yhteen. Lopulta tarralaminaatti kierretään rullaksi.



**Kuva 2.2** Laminointikone. 1) Taustamateriaalin aukirullaus, 2) liiman annostelu, 3) kuivausosa tai UV-välonlähteet, 4) laminointiosa, 5) etiketin pintamateriaali, 6) uudelleenrullaus, mukaillen [2, s. 747]

Tyypillisesti taustamateriaali on etukäteen päällystetty silikonilla, joten silikonointia ei tapahdu laminaatin valmistuksen yhteydessä. Liima annostellaan ja telataan taustamateriaalin silikonipinnalle, yleisesti liiman paksuus laminaatissa on 25 µm. [2, s. 746–747]

Kuumasulaliimojen laminointi poikkeaa vesipohjaisten liimojen laminoinnista siten, että kuivatusta ei tarvita. Huoneenlämmössä kiinteänä oleva liima sulatetaan ja sulanut liima annostellaan taustamateriaalin silikonipinnalle. Liima kovettuu lämpötilan laskiessa. [2, s. 793]

Vesipohjaisen liiman kuivaaminen on laminoinnin hitain osuus ja se säätelee tuotannon kapasiteettiä eniten. [2, s. 831]

UV-kovettuvan liima käyttö ei muuta prosessia olennaisesti. Nestemäinen liima levitetään taustamateriaalin päälle, jonka jälkeen kuivausosan sijasta se ohjataan UV-valonlähteiden alle, jolloin syntyy tarttuva liimapinta. Liima pinnan päälle asetetaan pintapaperi ja laminaatti rullataan. [1, s. 234] UV-kovettuvan kuumasulaliiman käyttöön vaikuttavat sen sulamis- ja virtausominaisuudet. Sulatetun sulatteen levittäminen taustamateriaalilla voi tapahtua joko ekstruusiolla tai leveän ja kapean suuttimen avulla. Näillä liimoilla on hyvä lämmönsietokyky ja niiden viskositeetti pysyy vakiona käyttölämpötilassa. [5, s. 188]. Kuivatusosaan verrattuna UV-valonlähteet vaativat paljon pienemmän tilan, jolloin säästetään investointikustannuksissa ja tilassa. [5, s. 183]

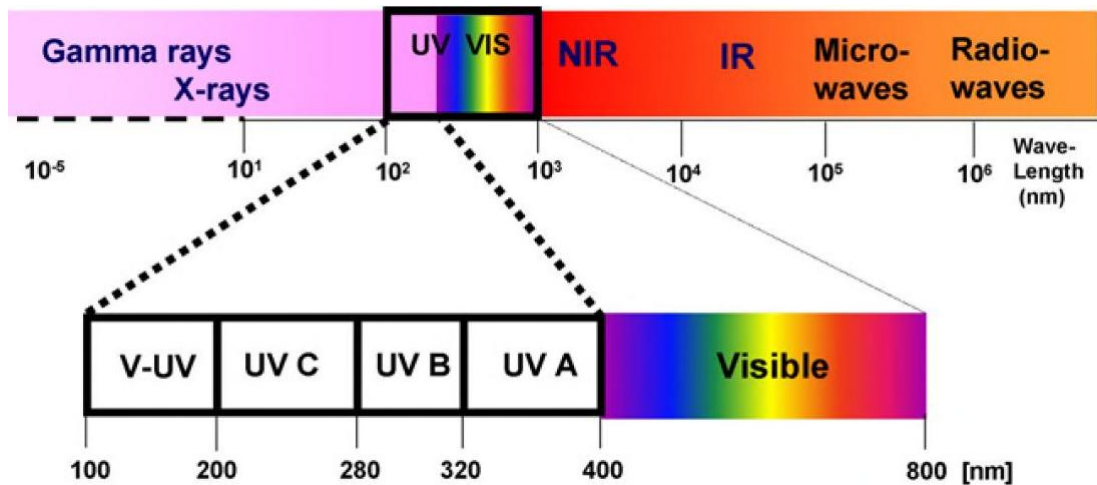
## **2.3 Etiketin kiinnittäminen**

Tarraetikettien kiinnittäminen on helppoa ja ne sopivat siksi hyvin etiketeiksi. Painetut ja stanssatut etiketit irrotetaan taustamateriaalista taivuttamalla taustamateriaalia terävän kulman yli, jolloin etiketit eivät taitu vaan irtoavat taustasta ja kiinnittyvät haluttuun kohteeseen. Etikettien irtoamiseen vaikuttaa paljon valitut tausta- ja pintamateriaalit, liian pehmeä pinta kovalla taustalla ei välttämättä irtoa helposti. [2, s. 758–759]

Etiketti voidaan kiinnittää pakkaukseen usealla eri tavalla, kuten pyörittämällä se siihen tai ensin imemällä vakuumilla etiketti kiinni laitteeseen sekä vapauttamalla ja puhaltamalla sen kiinni pakkaukseen. [2, s. 760]

### 3 VALOKEMIAALLISET REAKTIOT

Ultraviolettisäteily on sähkömagneettista säteilyä, jonka aallonpituus on 200–400 nm. Ultraviolettisäteily jaetaan yleensä kolmeen osaan: UV-C, UV-B ja UV-A –alueisiin. Kuvassa 3.1 on esitetty sähkömagneettisen säteilyn spektri, jossa on tarkemmin esitetty ultraviolettisäteilyn ja näkyvän valon alue.



**Kuva 3.1** Sähkömagneettisen säteilyn spektri

Ultraviolettisäteilyllä generoitavat systeemit toimivat yleensä UV-A –alueella eli noin 300–400 nm. [6] UV-kovettuvat liimat toimivat kuitenkin UV-C alueella.

#### 3.1 Absorptio ja virittyminen

Valokemiassa sähkömagneettinen säteily virittää atomeja tai elektroneja. Kun molekyyli absorboi fotonin, fotonin energia siirtyy molekyylille. Fotonin energiamäärä,  $E_{\text{fotoni}}$ , saadaan Planckin yhtälöstä, joka on esitetty yhtälössä 1

$$E_{\text{fotoni}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (1)$$

jossa  $h$  on Planckin vakio ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J s),  $c$  on valonnopeus tyhjiössä ( $c = 3,00 \cdot 10^8$  m s<sup>-1</sup>),  $\nu$  on valon taajuus ja  $\lambda$  valon aallonpituus. Tällöin energian yksikkö on Joule, J. Fotonin energia on siis suoraan verrannollinen säteilyn taajuuteen ja kääntäen verrannollinen sen aallonpituuteen. Moolin fotoneita energia saadaan yhtälöstä 2

$$E = N_A E_{\text{fotoni}}, \quad (2)$$

jossa  $N_A$  on Avogadron luku ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ). [7, s.955]

Valon intensiteetti on esitetty yhtälössä 3

$$I = \frac{E}{At}, \quad (3)$$

jossa  $A$  on pinta-ala ja  $t$  aika. Intensiteetti määritellään täten energiana pinta-alan ja ajan yksikköä kohden, jolloin sen yksikkö on  $[\text{J s}^{-1} \text{ cm}^{-2}] = [\text{W cm}^{-2}]$ . [7, s.956]

Säteilyn absorbanssi,  $A$ , riippuu näytteen paksuudesta ja konsentraatiosta. Se voidaan laskea Lambert-Beerin lain avulla, joka on esitetty yhtälössä 4

$$A = \varepsilon l c, \quad (4)$$

jossa  $\varepsilon$  on molaarinen absorptiokerroin,  $l$  on näytteen paksuus ja  $c$  näytteen konsentraatio. [7, s.956]

Valokemialliset reaktiot ovat yleensä ensimmäistä kertalukua, jolloin niiden nopeusyhtälö on muotoa

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = k[A], \quad (5)$$

jossa  $[A]$  on lähtöaineen konsentraatio ja  $k$  on nopeusvakio. Integroimalla nopeusyhtälö se saadaan muotoon

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}, \quad (6)$$

jossa  $[A]_0$  on lähtöaineen konsentraatio reaktion alussa. Valokemiallisissa yhtälöissä on järkevämpää käsitellä molekyylien lukumäärää konsentraation sijaan. Tällöin yhtälö (6) saadaan muotoon

$$A = A_0 e^{-I_0 \sigma_A t}, \quad (7)$$

jossa  $I_0$  on säteilyn intensiteetti alussa ja  $\sigma_A$  on absorptio poikkileikkaus. Tällöin viritymisen nopeusvakio saadaan

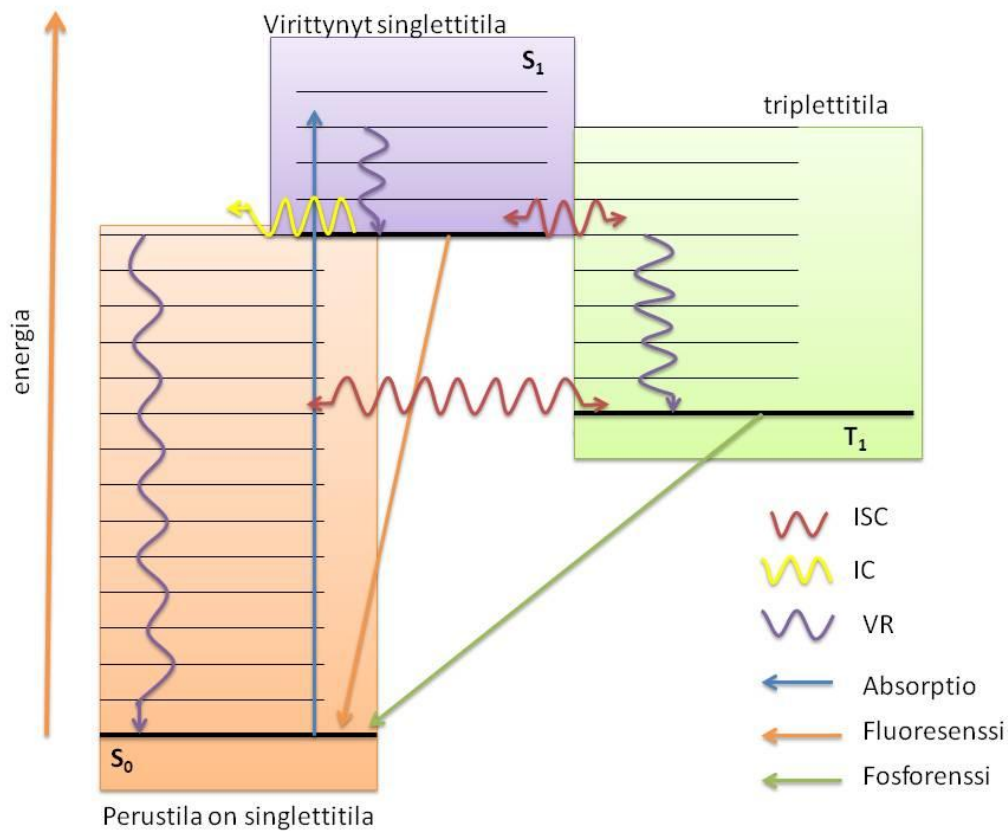
$$k_a = I_0 \sigma_A. \quad (8)$$

[7, s.956]

Fotonin absorptio voidaan esittää muodossa



jossa  $A$  on molekyylin elektroninen perustilan,  $S_0$ ,  $A^*$  on A:n alin elektroninen viritystil,  $S_1$ , ja  $h\nu$  on absorboituneen fotonin energia. Virittyminen voi tapahtua myös ylemmille elektronisille tiloille. Fotonin absorptio aiheuttaa elektronin energiatilan muutoksen (eng. *electronic energy-level transition* or *electronic transition*). Tätä siirtymää kuvataan yleensä Jablonskin diagrammilla, joka on esitetty kuvassa 3.2. [7, s.956]



**Kuva 3.2** Jablonskin diagrammi. Mukaillen: [7, s.957]

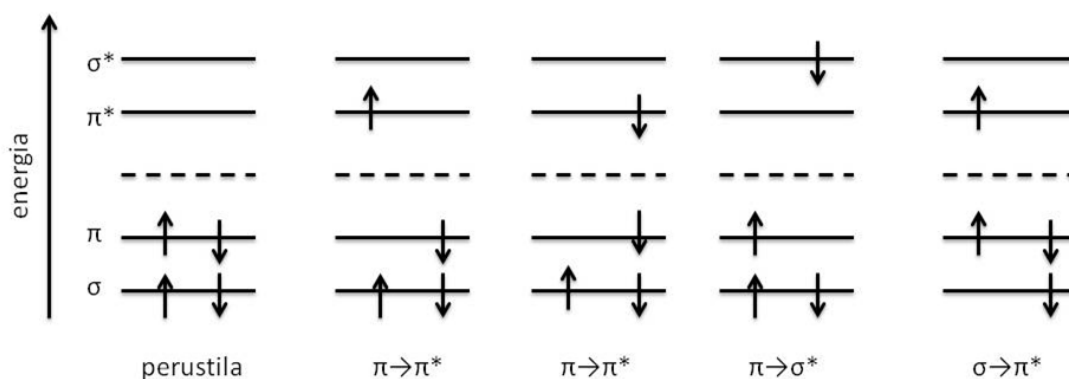
Jablonskin diagrammissa pystysuuntainen akseli kuvaa kasvavaa energiaa. Alimmat elektroniset tilat ovat perustila singletti,  $S_0$ , ensimmäinen virittynyt singletti,  $S_1$ , ja tripletti,  $T_1$ . Singlettitiloilla elektronin spinit ovat vastakkaiset siten, että spinien summa on  $|S| = 0 \left[ \frac{1}{2} + \left(-\frac{1}{2}\right) \right]$ , ja multiplisiteetti,  $M = 2|S| + 1 = 1$ . Triplettitiloilla elektroneilla on samat spinit, jolloin spinien summa on  $|S| = 1, \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right]$  tai  $\left[ \left(-\frac{1}{2}\right) + \left(-\frac{1}{2}\right) \right]$  ja multiplisiteetti,  $M = 2|S| + 1 = 3$ . Alhaisin vibraatiotaso kullekin tilalle on merkitty kuvassa paksummalla viivalla, korkeammat vibraatiotasot ohuemmalla. Säteilyn absorptio



vähentää miehitystä perustilalla  $S_0$  ja lisää sitä ensimmäisellä viritetyllä singletttilalla  $S_1$ . Elektroni saattaa sijoittua korkeammille vibraatiotiloille, mutta relaksaation avulla elektroni siirtyy alimmalle vibraatiotilalle. Absorptio tapahtuu yleensä vain singlettitiloille. Singlettitilan  $S_1$  tyhjeneminen johtaa perustilan  $S_0$  uudelleen täydentymiseen, joka voi tapahtua kolmea eri reittiä pitkin:

- 1) Fluoresenssi eli spontaani emissioprosessi tapahtuu kahden saman multiplisiteetin omaavan tilan singlettitilojen  $S_1$  ja  $S_0$  -välillä. Fluoresenssi tapahtuu nopeasti, noin  $10^{-9}$  s. Jablonskin diagrammissa oranssi nuoli.  
Fosforenssi tapahtuu kahden eri multiplisiteetin omaavan triplettitilan  $T_1$  ja perustilan  $S_0$  -välillä. Ennen fosforenssia elektronin täytyy siirtyä singlettitilalta  $S_1$  triplettitilalle  $T_1$  eli tapahtuu systeemien välinen siirtymä, ISC (eng. *intersystem crossing*). Sekä ISC:ssä että fosforenssissa tapahtuu spinin muutos, joten reaktio on hidas, noin  $10^{-6}$  s:sta sekunteihin. Fosforenssi on esitetty Jablonskin diagrammissa vihreällä nuolella ja systeemien välinen siirtymä punaisella aaltonuolella.
- 2) Sisäsiirtymä, IC (eng. *internal conversion*), tapahtuu kahden saman multiplisiteettitilan vibraatiotilojen välillä, kuten esimerkiksi  $S_1$ :n alimman vibraatiotilan ja korkeamman vibraatiotilan välillä. Tämä siirtymä on säteilemätön elektroni-siirtymä (eng. *nonradiative decay*). Sisäsiirtymä on esitetty Jablonskin diagrammissa keltaisella aaltonuolella.
- 3) Jablonskin diagrammissa absorptio on merkitty sinisellä nuolella ja vibraatiotilan relaksaatio, VR (eng. *vibrational relaxation*) on merkitty violetilla aaltonuolella. Relaksaatio tapahtuu kunkin viritystilan korkeammalta vibraatiotilalta matalimmalle vibraatiotilalle. [7, s.956–958]

Molekyyli absorboi säteilyä, jos säteilyn energia on yhtä suuri kuin perustilan ja virittyvän singlettitilan välinen energiaero. Jos tänä ei ole alin elektroninen virittynyt tila,  $S_1$ , niin molekyyli siirtyy tällä IC-prosessilla. Pysyvimmän virittyneen tilan energia on täten HOMO-tilan ja LUMO-tilan välinen energia. Mitä konjugoituneempi yhdiste on, sitä pienempi on energiaero HOMO ja LUMO -tilojen välillä ja sitä suuremmilla aallonpituuksilla molekyyli absorboi. [6, s. 169] Molekyylin sidos saattaa absorption takia katketa, jos elektroni siirtyy sitovalta (eng. *bonding*) orbitaalilta,  $\sigma$  tai  $\pi$ , hajoittavalle (eng. *antibonding*) orbitaalille,  $\sigma^*$  tai  $\pi^*$ .  $\pi$  ja  $\pi^*$  -orbitaalit ovat matalammalla energiatasolla kuin  $\sigma^*$ -orbitaali, joten yksöissidoksen  $\sigma$ -sidoksen hajoaminen vaatii enemmän energiaa kuin kaksoissidoksen  $\pi$ -sidoksen hajoaminen. [8, s. 142–148] Kuvassa 3.3 on esitetty molekyyliorbitaalit ja erilaiset siirtymät niiden välillä.



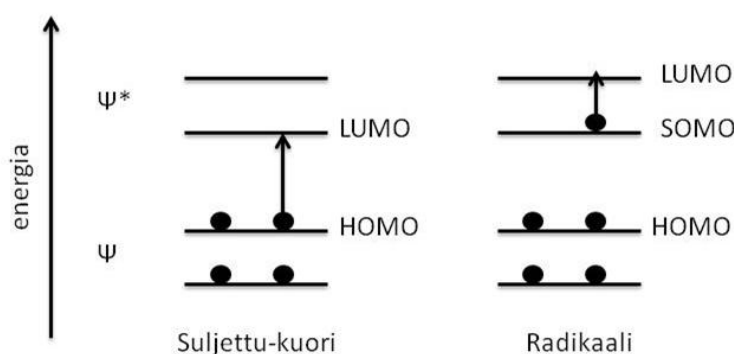
**Kuva 3.3** Molekyyliorbitaalit ja erilaiset siirtymät niiden välillä [9, s. 34]

### 3.2 Radikaalipolymeraatio

Vapaat radikaalit ja radikaali-ionit ovat tärkeimpiä valokemiallisia välituotteita. Radikaaleilla on pariton elektroni, joten niiden kokonaisspinniluku on  $\pm 1/2$  ja niillä on avoin kuori (eng. *open-shell species*). Ne voivat hävitä vain reagoidessaan toisen molekyylin kanssa, jolla on myös avoin kuori, yleensä toisen radikaalin kanssa. Tärkeimmät ominaisuudet vapaalle radikaalille on stabiilius ja reaktiivisuus. [9, s. 158]

Yleensä radikaaliyhdistettä stabiloi resonanssirakenne, esimerkiksi aromaattinen rengasrakenne. Tällöin pariton elektroni voi siirtyä rakenteen sisällä, jolloin esiintyy resonanssirakenne. [9, s. 158]

Vapaiden radikaalien ja radikaali-ionien viritystilat ovat yleensä alhaiset. Molekyyleillä, joilla on suljettu kuorirakenne, on yleensä suuri energiaero HOMO ja LUMO –tasojen välillä. Avoimen kuoren molekyyliellä, kuten radikaaleilla, energiaero kahden orbitaalin välillä on pienempi. [9, s. 160] Kuvassa 3.4 on esitetty tilanne energiadiagrammin avulla.



**Kuva 3.4** Molekyyli, jolla on suljettu kuori ja radikaali, jolla avoin kuori. SOMO = singly occupied molecular orbital. [9, s. 161]

Radikaalipolymeraatio jaetaan kolmeen vaiheeseen: initiaatioon, propagatioon ja terminaatioon. Initiaatiossa molekyylistä syntyy radikaali. Valokemiallisissa reaktioissa

initiaatio tapahtuu säteilyn vaikutuksesta. Ensin initiaattori,  $I$ , vastaanottaa säteilyn, jolloin syntyy vapaa radikaali,  $R\cdot$ :



Seuraavaksi radikaali reagoi monomeerin,  $M$ , kanssa, jolloin syntyy aktivoitu radikaalimonomeeri,  $M\cdot$ :



Initiaation jälkeen aktivoitu monomeeri reagoi toisen monomeerin kanssa, jolloin askelpolymeroitumalla syntyy polymeeriketju. Tätä vaihetta kutsutaan propaganaatioksi:



Viimeisessä vaiheessa aktivoitu monomeeri/polymeeriketju reagoi toisen aktivoidun monomeerin/polymeerin kanssa muodostaen inaktiivisen yhdisteen,  $M_{n+m}$ . Tätä vaihetta kutsutaan terminaatioksi:

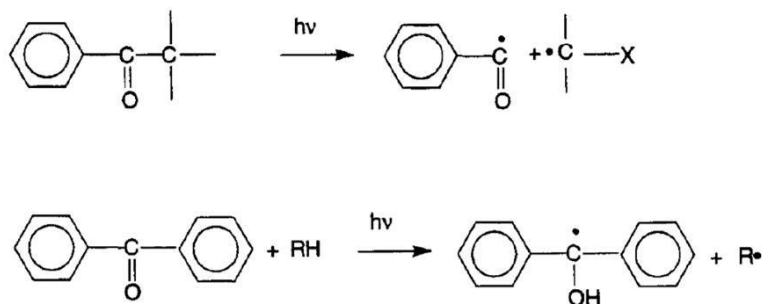


Polymeeri  $M_{m+n}$  sisältää monomeeriyksiköitä yhtä paljon kuin reagoivissa monomeereissa  $M_m\cdot$  ja  $M_n\cdot$  on yhteensä. [7, s. 952–953]

### 3.3 Fotoinitiaattorit

Fotoinitiaattorit ovat yksi tärkein komponentti ultraviolettivalolla kovettavien liimojen polymeroitumisessa. Polymeraatiota ei tapahdu ollenkaan tai todella vähän ja hitaasti ilman fotoinitiaattoria. Fotoinitiaattorin aktiivisuus vaikuttaa polymeroitumisnopeuteen. Muita valintaan vaikuttavia ominaisuuksia on säilyvyys, väri, hinta ja saatavuus. Initiaattorin kemiallinen luonne ja määrä vaikuttavat polymeroinnin lopputulokseen merkittäväksi, siksi initiaattorin valinta täytyy tehdä huolella. [2, s. 908–909]

Fotoinitiaattorin sidoksen katkeaminen saa aikaan radikaalin. Yleensä sidoksen katkeaminen vaatii alle 300 nm aallonpituuden energian, joka vastaa 4 eV. UV-säteilyn aallonpituus osuu tälle alueelle. [2, s. 908–909] Usein fotoinitiaattori sisältää aromaattisen renkaan, jonka vapaat elektroniparit stabiloivat syntyvän radikaalin rakennetta [9, s. 158]. Kuvassa 3.5 on esitetty radikaalin muodostuminen C-C –sidoksen katkeamisessa ja karbonyylihiilessä.



**Kuva 3.5** Radikaalin muodostuminen fotoinitiaatiossa. Ylemmässä reaktiossa C-C –sidoks katkeaa; alemmassa kuvassa radikaali syntyy karbonyylihiileen. [10]

Kummassakin esimerkissä on aromaattinen rengas, joka stabiloi rakennetta. Edellisessä reaktiossa radikaali aiheutuu C-C –sidoksen katekamisesta, jolloin syntyy kaksi aktiivista yhdistettä. Jälkimmäisessä reaktiossa RH-molekyyli luovuttaa protonin karbonyylihapelle, jolloin toinen C-O –sidoks katkeaa ja hiilestä tulee radikaali, tällöin kysessä on vedytys. [10]

## 4 UV-KOVETTUVAT KUUMASULALIIMAT

UV-kovettuvissa liimoissa käytetään samoja lähtöaineita kuin tavallisten emulsio- ja liuospolymeroitavien liimojen lähtöaineina. Yksinkertaisimmat akryylit ja vinyylieetterit ovat eniten käytettyjä lähtöaineita tarraetikettiliimojen valmistamisessa. Yhdisteet, joissa on pidempi alkyyliketju, tasapainottavat parhaiten UV-kovettuvan liiman ominaisuuksia. Metakrylaatteja, maleaatteja, fumaraatteja ja styreenejä käytetään harvemmin niiden alhaisen polymeroitumisasteen takia. Vinyylasetaattia tai etyyliakrylaattia ei voida käyttää, koska ne haihtuvat ennen kuin ne polymeroituvat ohuessa kalvossa. [2, s. 913–914]

Tärkeimmät tarraetikettiliiman vaatimukset ovat hyvä tarttuvuus, korkea koheesio eli sisäinen stabiilius, hyvä pysyvyys, UV absorptio sekä hyvä kemikaalien ja vedenkestokyky. Polyakrylaatit täyttävät nämä vaatimukset hyvin. [5, s. 182]

Yksinkertaiseen akryyliin tai vinyylieetteriin voidaan lisätä muita funktionaalisia ryhmiä, kuten eetteri-, amiini-, karbamaatti- ja happoryhmiä. Lähtöaineen funktionaalisuuden valinnoilla voidaan vaikuttaa liiman lopullisiin ominaisuuksiin. [2, s. 914]

Ilman orgaanisia liuottimia toimivia liimoja on kehitelty pitkään, koska on haluttu päästä eroon liuottimien aiheuttamista ongelmista. Tällaisia liimoja ovat muun muassa kuumasula- ja dispersioliimat. [11, s. 119]

### 4.1 Akryylipohjaiset liimat

Polyakrylaattien soveltuvuus tarraetikettiliimoiksi huomattiin ensimmäisen kerran 1928, mutta niiden tärkeys vasta 1960-luvulla. Polyakrylaatit ovat itsessään paineherkkiä ilman lisättäviä komponentteja. Polyakrylaattien lisäksi tämä ominaisuus on vain polyvinyylieettereillä ja joillain etyyli/vinyylasetaatti kopolymeereillä. Polyakrylaatit eivät hapetu, ne ovat läpinäkyviä, värittömiä eivätkä ne kellastu auringonvalon vaikutuksesta. Akryyliliimoja on saatavilla useassa eri muodossa: liuksina, vesiemulsioina, kuumasulamuodossa ja reaktiivisina kiinteinä aineina. Toisin kuin useat muut liimamateriaalit, polyakrylaatteja voidaan käyttää usealla eri tavalla. Liuospolymeeri oli ensimmäinen käyttötapa, mutta emulsiopolymeerit kasvattivat osuuttaan, koska liuottimen emisiosista haluttiin päästä eroon. 1970-luvulla emulsiopolymeerintä oli suosituinta. Näiden lisäksi on kehitetty kuumasulaliima ja ultraviolettivalon vaikutuksesta polymeroituva 100 % kiinteä akrylaatti. Akrylaattien polymerointi ei vaadi korkeaa lämpötilaa tai painetta. [2, s. 396–397]

Akrylaattipohjaiset liimat sitoutuvat hyvin myös öljyisiin tai muuten huonosti valmisteltuihin tai likaisiin pintoihin. Ne kestävät hyvin ympäristön vaikutuksia ja niillä on hyvä lämmönkestävyys jopa 177 °C saakka. Akrylaattipohjaiset liimat kovettuvat

radikaalipolymeraatiolla nopeasti huoneenlämpötilassa, mutta kovettumista voidaan nopeuttaa nostamalla lämpötilaa. Akrylaattiliimat eivät kutistu kovettumisen aikana. [1, s. 140]

Periaatteessa kaikkia akrylaattimonomeerejä voidaan käyttää tarraetikettiliimojen lähtömonomeerina. Käytännössä kuitenkin käytetään vain muutamaa, kuten 2-etyyli-heksyyliakrylaattia ja butyyliakrylaattia. Näiden homopolymeerit ovat pehmeitä ja tarttuvia. Homopolymeerejä ei kuitenkaan käytetä tarraetikettiliimoina, vaan niitä muokataan kopolymeroimalla muiden sekundääristen komonomeerien kanssa. Komonomeerin valinnalla vaikutetaan liiman lopullisiin ominaisuuksiin. Komonomeerina käytetään muun muassa tartunta-aineita (eng. *tackifier*) ja pehmitintä (eng. *plasticizer*). [2, s. 397–398]

Lasisiirtymälämpötila,  $T_g$ , vaikuttaa liiman ominaisuuksiin merkittävästi. Jotta liima olisi elastista ja sillä olisi hyvä tarttuvuus, tulisi lasisiirtymälämpötilan olla alhainen [2, s. 398]. Tämä tarkoittaa huoneenlämmössä käytettävälle tarraetiketille alle  $-15^{\circ}\text{C}$  [12, s. 69]. Pysyväälle tarraetikettiliimalle lasisiirtymälämpötila on alueella  $-70 - -20^{\circ}\text{C}$  [5, s. 182]. Lasisiirtymälämpötilaa voidaan muokata monomeerien valinnalla. Monomeeri, joka alentaa liiman lasisiirtymälämpötilaa, tekee liimasta pehmeämmän; monomeeri, joka kasvattaa liiman lasisiirtymälämpötilaa, tekee liimasta kovemman. [2, s. 398].

Tarraetiketin ominaisuuksiin vaikuttava ominaisuus on myös polymeerin ristosilloittuminen. Ristosilloittumisasteen tulisi olla matala, kun taas korkea ristosilloittumisaste saattaa tehdä liimasta tarttumattoman. Akryyliliimojen ristosilloittuminen tapahtuu yleensä funktionaalisilla ryhmillä. Ongelma ei ole niinkään polymeerin ristosilloittuminen, vaan sen kontrolloiminen ja pitäminen vakiona erästä toiseen. Polymeeri voi ristosilloittua polymeraation aikana tai sen jälkeen joko lämmön tai ajan vaikutuksesta. [2, s. 411–413] Liiman sisäiseen koheesioon vaikuttaa kovalenttisen ristosilloittumisen lisäksi myös sekundaariset sidokset, yleisimpänä atomien väliset dispersiovoimat, jotka vaikuttavat eniten molekyylien väliseen sitoutumiseen. Liiman sisäisiin koheesiovoimiin voidaan vaikuttaa lisäämällä polaarisia ryhmiä, jotka muodostavat sekundaarisia sidoksia, kuten vety- ja dipolisidoksia. [2, s. 420]

Liuoittimena voidaan käyttää joko orgaanista liuotinta tai vettä. Liuotinpohjaiset liimat ovat kalliimpia kuin vesipohjaiset, mutta ne kestävät paremmin vettä ja niillä on parempi tarttuvuus. Liuotinpohjaiset liimat kostuttavat paremmin myös öljyisiä pintoja ja joitain muoveja. Liuotinpohjaisia liimoja täytyy kuitenkin käsitellä varovasti ja liuotinhöyryjen talteenotossa täytyy olla tarkka. [1, s. 173] Vesipohjaisia yhdisteitä käyttämällä päästään eroon liuottimien ongelmista, kuten tulenarkuudesta, emissiosta ja myrkyllisyydestä. [1, s. 176]

## 4.2 Kuumasulaliimat

Kuumasulaliimat (eng. *hot-melt adhesives*) ovat kestopuovin tyyppisiä materiaaleja. Ensimmäiset kuumasulaliimat olivat termoplastisia kumeja, styreeni-butadieenin, SBS, ja styreeni-isopreenin, SIS, kopolymeerejä. [11, s. 120] Ne levitetään kuumana ja jäähtyessään muodostavat kiinteän kestävä rakenteen. Kuumasulaliimat ovat täysin kiinteitä materiaaleja, jotka sulavat noin 65–180 °C. Yleensä käytetyt materiaalit ovat kiinteitä vähintään 80 °C saakka, mutta käyttölämpötila on yleensä 150–290 °C. Sulaneena niillä on alhainen viskositeetti, joita on helppo levittää ja ne kostuttavat pinnan helposti sekä asettuvat nopeasti jäähtymisen vaikutuksesta. [1, s. 154–155]

Kuumasulaliimojen käyttölämpötila on matala johtuen niiden alhaisesta sulamislämpötilasta. Ne myös valuvat ajan kuluessa paineen alla. Kestomuveilla on joitain viskoottisten nesteiden ominaisuuksia, joten ne eivät ole mitanpitäviä paineen alla. Kuumasulaliimoilla on myös huono rasituksen ja lämmön kestävyys, koska kuumasulaliimoilla kovettumisprosessi on myös reversiibeli. [1, s. 155]

Verrattuna vesi- tai liuotinpohjaisiin liimoihin, kuumasulaliimat ovat kustannustehokkaampia. Kuumasulaliimat eivät sisällä haihdutettavia liuottimia, jolloin materiaalista ei tule hävikkiä. Ne myös muodostavat verkkorakenteen nopeammin, koska erillistä kuivausta ei tarvita. Kuumasulaliimat polymeroituvat saman tien lämpötilan laskiessa. [13, s. 438] Niillä on kuitenkin huonommat liimaominaisuudet kuin vesi- tai liuotinpohjaisilla liimoilla, eivätkä ne kestä leikkausjännitystä korkeissa lämpötiloissa. Näiden syiden vuoksi on kehitetty muulla kuin lämmön vaikutuksesta polymeroituvia liimoja. [14, s. 41]

## 4.3 UV-kovettuvat liimat

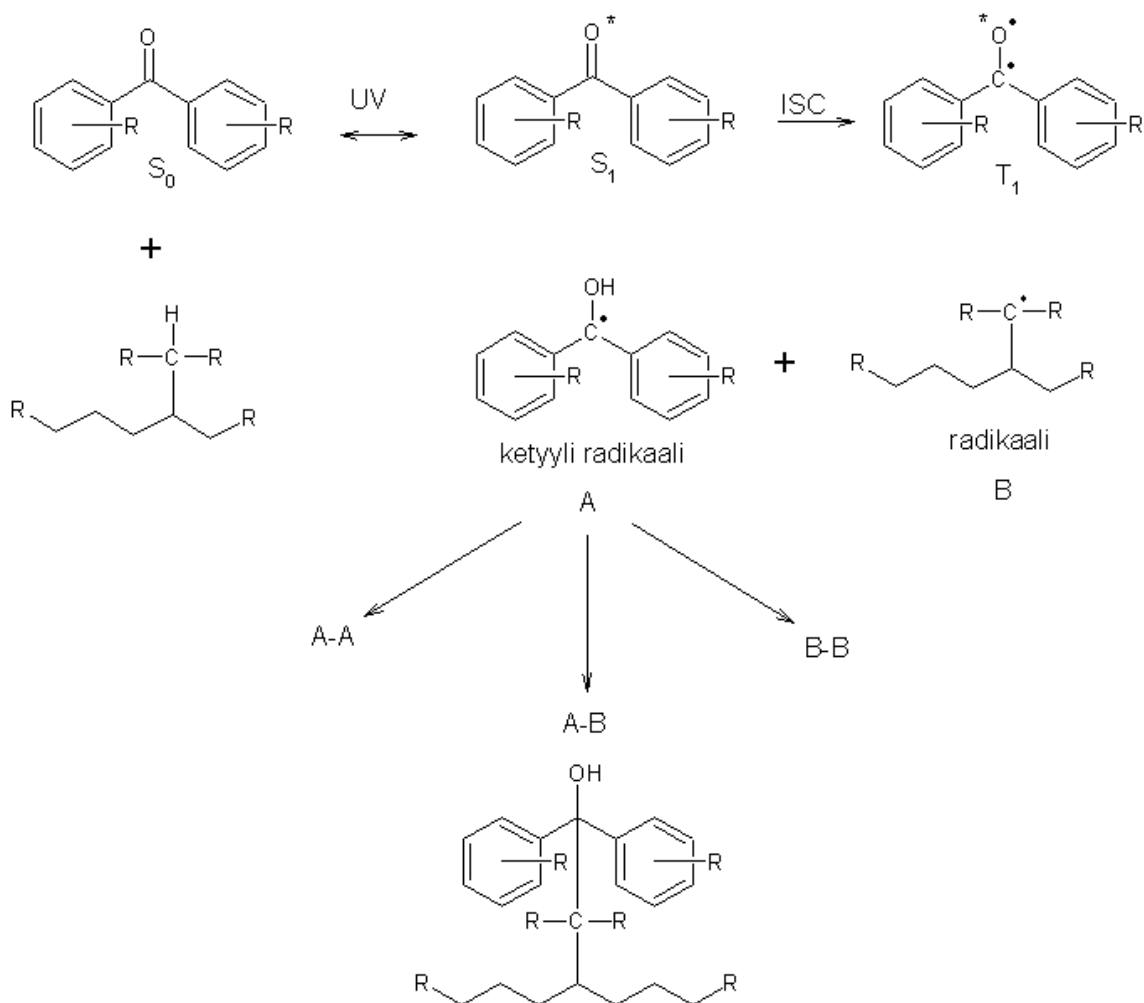
Liimateollisuudessa on ollut kasvava kiinnostus kehittää nopeasti kovettuva ja liuotinvapaa polymeeri, koska määräykset haihtuvien liuottimien päästöistä kiristyy koko ajan. Tästä johtuen UV-kovettuvat polymeerit ovat sopiva vaihtoehto. Ne ovat liuotinvapaita ja ne voidaan nopeasti muuttaa kiinteään muotoon UV-säteilyn vaikutuksesta huoneenlämpötilassa alhaisella energiankulutuksella. UV-kovettuvien liimojen ominaisuudet yhdistettynä ympäristöystävälliseen teknologiaan, mahdollistavat niiden suosion liimateollisuudessa. [1, s. 221] UV-kovettuvat liimat eivät vaadi yhtä suurta tilaa kuin vesi- tai liuotinpohjaiset liimat kovettumisprosessissa. Tällöin saavutetaan alhaisemmat investointikustannukset. [5, s. 183]

UV-kovettuvat liimat ja yleisesti säteilykovettuvat liimat kovettuvat ultraviolettivalon tai muun säteilyn vaikutuksesta. Pysyvä sidos muodostuu ilman lämpöä radikaalipolymeraatiolla. Hyvinä ominaisuuksina on alhainen prosessointilämpötila, liuotinvapaus, hyvä kemikaalinkestokyky ja ne kestävät hyvin myös korkeissa lämpötiloissa. Yleisin UV-kovettuva liima on akryylipohjainen, lisäksi voi olla akrylaatti-, epoksi-, polyuretaani-, polyesteri-, silikoni- tai vinyylipohjainen. Akrylaattipohjaisissa liimoissa kovettuminen UV-valon vaikutuksesta tapahtuu nopeasti. [1, s. 173–174]



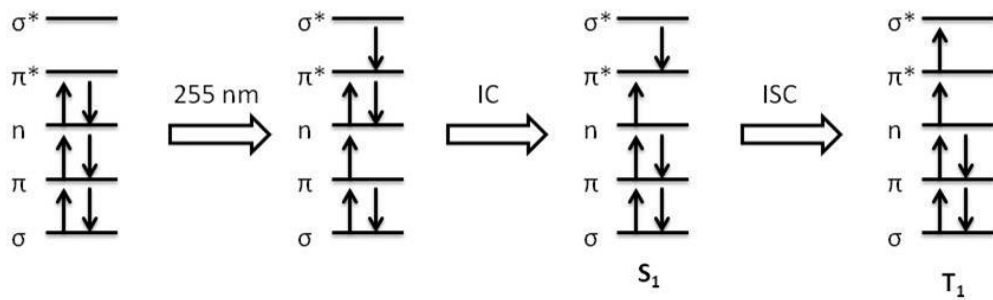


radikaali B. Radikaalit reagoivat toistensa kanssa, jolloin syntyy joko AA-, AB- tai BB-molekyylejä. AB-molekyylejä syntyy yli 90 % syntyvistä molekyyleistä.



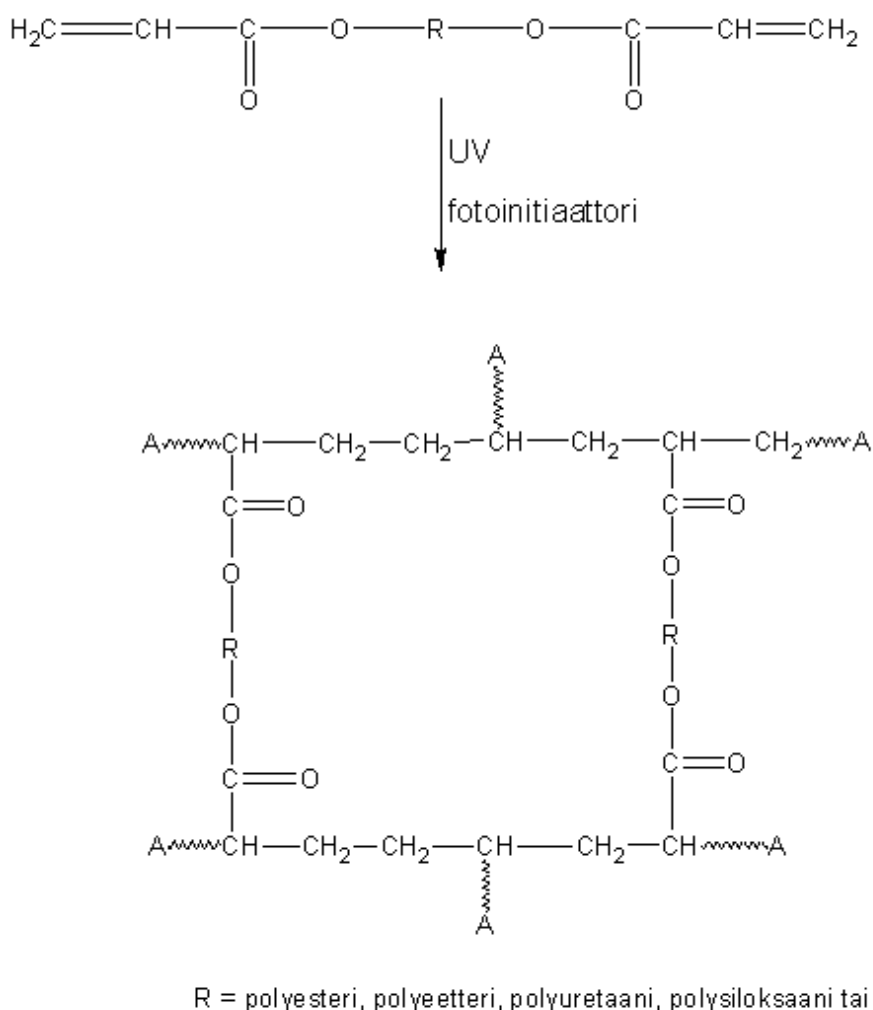
**Kuva 4.2** Radikaalien muodostuminen ja niiden väliset reaktiot. [15]

Kuvassa 4.3 on esitetty elektronidiagrammin avulla elektronien virittyminen ja radikaalin muodostuminen aromaattisesta ketonista. Ensimmäisessä vaiheessa ultraviolettisäteily virittää elektronin  $\pi$  orbitaalilta  $\pi^*$  orbitaalille, joka on hajottava orbitaali. Sisäsiirtymässä, IC, elektroni siirtyy korkeammalta viritystilalta matalammalle viritystilalle. Systemien välisessä siirtymässä, ICS, elektroni siirtyy virittyneeltä singlettitalalta,  $S_1$ , triplettiltalalle,  $T_1$ .



**Kuva 4.3** Radikaalin muodostuminen ja elektronien virittyminen [15]

Akrylaatit ovat kaikkein reaktiivisimpia monomeerejä, joita voidaan polymeroida radikaalipolymeraatiolla. Liiman ominaisuuksia voidaan räätälöidä rajattomasti riippuen monomeerin ja fotoinitiaattorin valinnasta. Ominaisuuksiin vaikuttavat myös kovettumis- ja ristisilloittumisaste. Mitä suurempi kovettumisaste on sitä kovempi ja hauraampi polymeeri on. Oligomeerien kemiallinen rakenne voi olla joko polyuretaani, polyesteri, polyeetteri tai polysiloksaani ja niiden molekyylipaino vaihtelee  $500\text{--}2000\text{ g mol}^{-1}$ . UV-kovettamisen jälkeenkin liiman tulee olla pehmeä materiaali, jolla on alhainen lasisiirtymälämpötila,  $T_g$ . Liiman tulee olla myös kutistumaton ja sillä tulee olla hyvät tarttuvuusominaisuudet. [1, s. 222–225] Akrylaatit ovat alttiita hapettumiselle, jolloin saattaa syntyä kostea tai tarttuva pinta. Tämä voidaan välttää käyttämällä ultraviolettisäteilyä, jonka aallonpituus on UV-C alueella. Tällöin varmistutaan nopeasta kovettumisesta. [16, s. 406] Kuvassa 4.4 on esitetty akrylaattipolymeerin ristisilloittumisreaktio UV-kovettuvassa systeemissä. Tällöin fotoinitiaattori absorboi UV-valon, jonka jälkeen muodostunut polymeeriradikaali reagoi monomeerin tai oligomeerin kaksoissidokseen. Näin syntynyt polymeeriradikaali reagoi uudelleen toisen kaksoissidoksen kanssa, jolloin syntyy verkottunut kolmiulotteinen rakenne.



**Kuva 4.4** Akrylaattipolymeerin ristosilloittuminen UV-kovettuvassa reaktiossa [17 s. 307]

UV-valonlähteitä on useita erilaisia. Säteilylähteen tärkein ominaisuus on säteilyn ohjaaminen tarkalle alueelle, jolloin minimoidaan säteilyn heijastuminen tai hajaantuminen. Säteilylähteestä lähtevän spektrin täytyy sopia käytettävälle fotoinitiaattorille. UV-kovettuva liima vaatii sekä oikean aallonpituuden että intensiteetin UV-säteilyltä, jotta kovettuminen on optimaalinen. Intensiteettiä mitataan yleensä  $\text{mW cm}^{-2}$  ja yleisesti ottaen UV-säteilyn intensiteetin tulisi olla suurempi kuin  $50 \text{ mW cm}^{-2}$ . [16 s. 406] Yleisesti käytetyille säteilylähteille voidaan laskea, että ne tuottavat  $10^{19}$  aktivoitunutta initiaattoria.

UV-kovettavissa tarraetikeissä säteily kohdistetaan suoraan hartsiin, jolloin menetelmä muistuttaa UV-kovettavaa päällystystä. Tarraetikettien erikoisuus on niiden fysikaalisen tilan muuttumattomuus sidosten muodostumisen aikana eikä loppukäyttäjän tarvitse tehdä kovettamista liimasidosten muodostamiseksi, koska tarraetiketit toimivat paineen vaikutuksesta. [1, s. 234]

Valoherkkä hartsi voi olla joko nestemäinen funktionaalinen oligomeeri tai reaktiivinen polymeeri, jota käytetään sulatteena (eng. *hot melt*). Reaktiivisia polymeerejä on kahta päätyyppiä: akryylisulatteet, jotka sisältävät tarra-ainesmonomeeriä (eng. *tackifying monomer*) ja termoplastiset kumit. [1, s. 235]

Liutinpohjaisiin liimoihin verrattuna UV-kovettuvilla tarraetiketeillä saavutetaan useita hyviä ominaisuuksia, kuten korkea kovettumisnopeus, vähentyneet liuotinpäästöt, matalampi energian kulutus ja kehittynyt tuotteiden taso. [1, s. 236] UV-kovettuvat kuumasulaliimat eivät ole herkkiä hapettumiselle. Niiden kanssa ei tarvitse käyttää inerttiä ilmakehää. [5, s. 189]

UV-kovettuvan akrylaattipolymeerin lopulliset ominaisuudet riippuvat pääsääntöisesti funktionaalisen oligomeerin kemiallisesta rakenteesta, kovettumisasteesta ja ristosilloittumisen tiheydestä. Alhaisen moduluksen elastomeerejä saadaan alifaattisista yhdisteistä; kovia ja lasimaisia materiaaleja saadaan, kun polymeeriketjussa on aromaattista rakennetta. Korkea ristosilloittumisen tiheys johtaa lasimaisiin materiaaleihin, jotka ovat kovia ja hauraita. Siksi ne eivät sovellu liimoiksi. Liiman adheesio ja koheesio riippuvat UV-säteilyn annoksesta, jota voidaan kontrolloida joko säätämällä lamppujen tehoa tai radan nopeutta. [17, s. 307–308, s. 329]

## 5 TUTKIMUSMENETELMÄT

### 5.1 Liiman ominaisuudet

Loppukäyttökohteesta riippuen, on olemassa useita eri tapoja tutkia liiman ominaisuuksia. *Tack*- ja *peel*-menetelmät mittaavat liiman ominaisuutta tarttua pintaan ja irrota siitä, *shear*-menetelmä mittaa taas liiman sisäistä koheesiota. Liiman viskoelastiset ominaisuudet ovat merkittäviä liiman ominaisuuksien kannalta. [18, s. 416] Liiman viskoelastisia ominaisuuksia voidaan tutkia DMTA-menetelmällä. Tärkeimmät ominaisuudet, kuten tack, adheesio ja koheesio, ovat kontrolloitavissa UV-säteilyn määrällä. [19, s. 195]

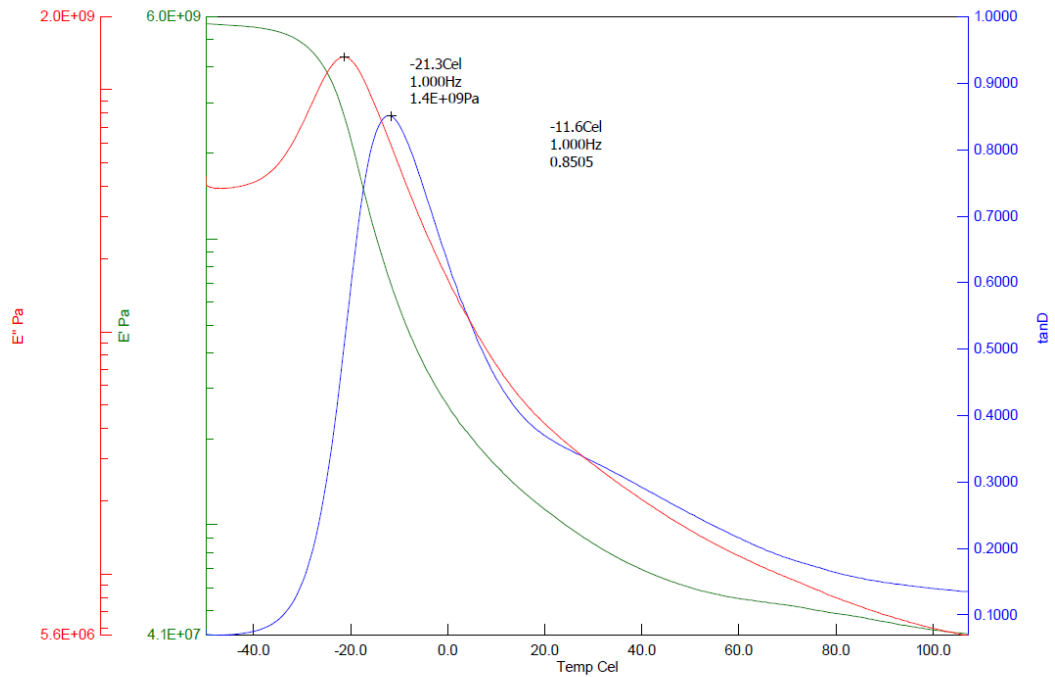
#### 5.1.1 DMTA-menetelmä

DMTA-menetelmällä mitataan polymeerin mekaanisia ominaisuuksia. Mitattavat suureet ovat *varastomoduli* (eng. *storage modulus*),  $G'$ , *häviömoduli* (eng. *loss modulus*),  $G''$  ja *vaimennussuhde*  $\tan \delta$ .  $\tan \delta$  määritellään seuraavasti

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}. \quad (16)$$

Polymeerin lasisiirtymälämpötila,  $T_g$ , huomataan mittauskäyrästä sekä  $\tan \delta$ :n että *häviömodulin*,  $G''$ , maksimina. Maksimit eivät välttämättä ole samassa kohdassa, alhaisilla taajuuksilla mitattuna  $\max(\tan \delta)$  on noin 5 °C korkeammalla lämpötilalla kuin  $\max(G'')$ . [21, s. 3-34]

Kuvassa 5.1 on esimerkkikuva DMTA-mittaustuloksista. Kuvassa punainen käyrä kuvaa varastomodulia  $G'$ , vihreä häviömodulia  $G''$  ja sininen kuvaa vaimennussuhdetta  $\tan \delta$ .



**Kuva 5.1** Esimerkkikuva DMTA-mittaustuloksista.

Edellä mainitut tekijät ovat viskoelastisilla materiaaleilla lämpötilasta ja ulkoisen kuormituksen taajuudesta riippuvia. DMTA –mittaus suoritetaan joko lämpötilan tai taajuuden funktiona.  $G'$  kuvaa materiaalin jäykkyyden muutosta lämpötilan funktiona ja  $\tan \delta$  kuvaa molekyylirakenteen relaksaatioita eli lämpöliikkeitä lämpötilan funktiona. [22, s. 4-6]

*Varastomoduli*,  $G'$ , kuvaa materiaalin kiinteän olomuodon ja *häviömoduli*,  $G''$ , materiaalin nestemäisiä ominaisuuksia. [18, s. 411]

Lasiirtymälämpötilassa polymeeri muuttuu lasimaisesta kumimaiseksi. Lasiirtymälämpötilan alapuolella polymeeri käyttäytyy elastisesti. [21, s. 3-34]

Mittauksessa käytetty taajuus oli 1 Hz. Mittaus lähti liikkeelle – 50 °C ja jatkui noin 120 °C. Lämpötilan nousunopeus oli 3 °C min<sup>-1</sup>.

DMTA-mittaukset suoritti Sinikka Pohjonen Tampereen teknillisen yliopiston materiaalitekniikan laitokselta.

### 5.1.2 Tack

*Tack*-mittaus mittaa liiman kykyä sitoutua nopeasti. *Tack*-mittauksessa liima on kosketuksissa tarttumispinnan kanssa lyhyen ajan ja minimipaineen alla. Tällöin liiman tärkeimmäksi ominaisuudeksi muodostuu sen kyky kostuttaa pinta. *Tack*-mittaus suoritetaan kahdessa vaiheessa, joita ovat kosketus- ja irrotusvaihe. Mittauksessa mittalaite mittaa vaadittavan voiman etiketin irrottamiseksi pinnasta. *Tack*-arvo riippuu liiman elastisuudesta ja koheesiosta. [12]

*Tack*-mittauksessa liiman täytyy muodostaa sidoksia kosketuspinnan kanssa nopeasti sekuntien aikana. Siksi liiman viskoelastisten ominaisuuksien suhde täytyy olla korkea. Tätä suhdetta kuvaa termi  $\tan \delta$ . *Tack*-arvo mitataan yleensä voimana tai energiana, joka vaaditaan sidoksen katkeamiseen. Liimalla on tällöin oltava korkea moduulus,  $G'$ . [20, s. 42] Sitoutuminen on matalan asteen prosessi, jolloin liiman täytyy olla nestemäinen ja sen täytyy virrata hyvin ja muodostaa side liiman ja kosketuspinnan välille. [18, s. 411]

Tässä työssä *tack*-mittaukset on tehty sekä lasi- että polyeteenilevylle. Mittaukset huoneenlämpötilassa suoritettiin Instron 3343 vetolaitteella. Mittauksissa laite laskee etiketin liimapinnan tutkittavan alustan päälle, jolloin (2,5 x 2,5) cm kokoinen alue peittyy. Tämän jälkeen laite nostaa vakionopeudella etiketin irti alustasta. Tulos on maksimivoima, joka tarvitaan etiketin irrottamiseen alustasta. Mittayksikkö on 1 Newton/25 mm. Jos liiman sitoutuminen alustaan on parempi kuin liiman ankkuroituminen etiketin pintamateriaaliin, liima voi jäädä kiinni alustaan ja pintamateriaali saattaa revetä. *Tack*-mittaus perustuu standardiin FTM 9. *Tack*-mittaukset suoritettiin myös + 3° C lämpötilassa.

### 5.1.3 Peel

*Peel*-mittauksessa mitataan liiman tarttumista tutkittavaan pintaan pitkän kosketusajan jälkeen. Tämä on yleensä vähintään 100 kertaa pidempi kuin *tack*-mittauksessa. *Peel*-mittauksessa etiketti irrotetaan pinnasta joko 90° tai 180° kulmassa. Etiketti kiinnitetään tutkittavaan pintaan paineen avulla. *Peel*-mittauksessa liima kyky kostuttaa pinta ei ole niin oleellista kuin *tack*-mittauksessa. [12]

*Peel*-mittaus mittaa liiman adheesiota eri pinnoille. *Peel*-arvoon vaikuttavat monet eri tekijät, kuten liiman elastiset ja viskoottiset ominaisuudet sekä liiman ja tarttumapinnan pintojen väliset voimat. Näiden tekijöiden vaikutuksia on hankala erottaa toisistaan ja *peel*-menetelmä mittaakin kaikkien niiden yhdistelmää. [20 s. 42–43] Irtoaminen on korkean asteen prosessi, jolloin liiman tulisi olla olomuodoltaan kiinteää eli sisäisesti vahvaa. [18, s. 411]

Tässä työssä *peel*-mittaukset on tehty sekä lasi- että polyeteenilevylle. Kiinnitys-aika näytteille oli  $(24 \pm 2)$  h. Mittauksissa etiketti irrotettiin alustasta 180° kulmassa. Etiketti irrotettiin pinnasta vakionopeudella 300 mm min<sup>-1</sup>. Mittayksikkö on 1 Newton/25 mm. Mittaukset suoritettiin Instron 4464–vetolaitteella. 180° *peel*-mittaus perustuu standardiin FTM 1.

### 5.1.4 Staattinen ja dynaaminen shear

Liiman sisäistä koheesiota mitataan *shear*-testillä, joka kuvaa liiman kykyä vastustaa leikkausjännitystä. Liiman *shear*-arvo riippuu liiman elastisuudesta ja viskositeetista. [12] Leikkausjännityksen vastustaminen on matalan asteen prosessi, johon vaikuttavat sekä varasto- että häviömodulit,  $G'$  ja  $G''$ . [18, s. 411]

Tässä työssä staattisessa *shear*-mittauksessa etiketti kiinnitettiin lasilevyyn, jolloin kosketuspinta-ala oli (15 x 15) mm. Näyte kiinnitettiin pienen paineen avulla ja annettiin kiinnittyä 10 minuuttia, jonka jälkeen siihen laitettiin roikkumaan 1 kg:n paino. Mittayksikkö on 1 minuutti. Staattinen *shear*-mittaus suoritettiin Cheminstruments 30 bank shear tester –laitteella ja se perustuu standardiin FTM 8.

Tässä työssä dynaamisessa *shear*-mittauksessa etiketti kiinnitettiin metallilevyyn, jolloin kosketuspinta-ala oli (12,5 x 12,5) mm. Näyte kiinnitettiin pienen paineen avulla ja annettiin kiinnittyä 20 minuuttia, jonka jälkeen Instron 4464 vetolaitteella mitattiin maksimivoima, joka vaaditaan etiketin irrottamiseen metallilevystä. Mittayksikkö on 1 Newton. Dynaaminen *shear*-mittaus perustuu standardiin FTM 18.

### 5.1.5 Muut mittaukset

Etiketin ominaisuuksia tutkittiin myös muilla ns. aistinvaraisilla menetelmillä, kuten *water resistance*, *mandrel hold* ja tarttuvuus kylmälle ja kostealle pinnalle. Näytteistä mitattiin myös IR-spektri.

*Water resistance* –testillä tutkittiin etiketin vedenkesto-ominaisuuksia. Tässä testissä etiketti kiinnitettiin lasipulloon 24 tunniksi, jonka jälkeen se upotettiin veteen. Etikettiä tarkasteltiin tunnin välein ja merkittiin muutokset ylös.

*Mandrel hold* –testillä tutkittiin liiman soveltuvuutta halkaisijaltaan 25 cm lasiputken ympärille. Etiketti kiinnitettiin lasiputkeen pienen paineen avulla ja jätettiin lasiputket huoneenlämpötilaan. Etikettejä tarkasteltiin neljän viikon jälkeen kiinnittämistä.

Tarttuvuutta kylmälle ja kostealle pinnalle tutkittiin kiinnittämällä etiketti kylmän ja kostean lasipullon pinnalle. Kiinnitysajan olivat 0 s, 10 s ja 60 s. Etiketin kiinnityminen arvosteltiin asteikolla 0-6.

### 5.1.6 Vanhentaminen

Tarraetiketin ominaisuudet saattavat muuttua ajan myötä. Tarraetiketin ominaisuuksien muuttumisen tutkimista kutsutaan vanhentamiseksi (eng. *aging*). Tällöin tarraetiketti-näyte laitetaan kontrolloituun ympäristöön määrääjäksi, jonka jälkeen sen ominaisuuksia tutkitaan ja verrataan alkuperäiseen näytteeseen. Tässä työssä vanhentaminen tehtiin kahdessa eri olosuhteessa. Ensimmäisessä olosuhteessa lämpötila oli 50 °C ja kosteusprosentti 70 %. Toisessa olosuhteessa lämpötila oli 35 °C ja kosteusprosentti 75 %. Näiden olosuhteiden on todettu vanhentavan tarraetikettejä tehokkaasti. Ensimmäisessä olosuhteessa näytteitä säilytettiin 1 viikko ja 4 viikkoa. Toisessa olosuhteessa näytteitä säilytettiin 4 viikkoa ja 12 viikkoa. Olosuhde, jossa lämpötila on 50 °C ja kosteusprosentti 70 %, on tarraetikettinäytteille rankempi olosuhde. Se testaa hyvin etiketin vanhenemisominaisuuksia.



## 5.2 Mittamenetelmien luotettavuuden arviointi

Mittausten luotettavuutta arvioitiin tekemällä noin 20 mittausta kullekin menetelmälle, jolloin saatiin otokselle keskihajonta. Tämä keskihajonta edustaa mittauksessa esiintyvää hajontaa, josta on poistettu mittaaajan ja laitteen aiheuttamat virheet. Varsinaiset näytteiden mittauksen suoritettiin viidellä rinnakkaisella mittauksella. Mittatuloksiin sovellettiin t-jakaumaa ja laskettiin kullekin mittaukselle toleranssivälit.

### 5.2.1 t-jakauma

Jos populaatiosta ei tiedetä populaatiovarianssia,  $\sigma^2$ , käytetään standardinormaalijakauman tilalla t-jakaumaa. Tällöin lähdetään liikkeelle satunnaismuuttujasta

$$T = \frac{\bar{X} - \mu}{S/\sqrt{n}}, \quad (17)$$

jolla on t-jakauma vapausasteella  $n - 1$ . Jakaumalle etsitään kvantiili  $t_{\alpha/2}$ , jolle  $P(T \geq t_{\alpha/2}) = \alpha/2$  ja symmetrisyyden vuoksi  $P(T \leq -t_{\alpha/2}) = \alpha/2$ . Kuten standardinormaalijakaumalle, saadaan nyt  $P(-t_{\alpha/2} < T < t_{\alpha/2}) = 1 - \alpha$ . Tällöin populaatio-odotusarvon,  $\mu$ ,  $1 - \alpha$  luottamus-  
rajoiksi

$$\hat{\mu} = \bar{x} \pm t_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}}, \quad (18)$$

jossa  $\bar{x}$  on populaation otoskeskiarvo,  $s$  populaation keskihajonta. [23]

### 5.2.2 Toleranssiväli

$(1 - \alpha)$  toleranssiväli on väli  $(\bar{x} - ks, \bar{x} + ks)$ , jolla jakaumasta on  $(1 - \alpha)$ . Tämä toteutuu vain todennäköisyyksillä  $1 - \gamma$ , joka riippuu valitusta  $k$ :n arvosta ja otoskoosta  $n$ . Tällöin toleranssiväliksi saadaan

$$\hat{\mu} = \bar{x} \pm ks, \quad (19)$$

jossa  $k$  on taulukkoarvo, joka riippuu todennäköisyyksistä  $(1 - \alpha)$  ja  $(1 - \gamma)$ . [23]

### 5.2.3 Mittausten toleranssivälit

Toleranssivälit laskettiin  $\alpha = 0,95$  ja  $\gamma = 0,8$  ja  $0,9$ . Tällöin todennäköisyydellä 80% tai 90%, 95% jakaumasta on kyseisellä toleranssivälillä. Mittauksille saatavat toleranssivälit on esitetty taulukossa 5.1.

**Taulukko 5.1** *Eri mittausten toleranssivälit*

		toleranssiväli ( $\pm$ ks)			
		tack lasilevylle	tack HDPE-levylle	dynaaminen shear	Peel HDPE-levylle
keskihajonta		3,1	0,67	3,8	1,2
y	0,8	5,2	1,1	6,4	2,0
	0,9	6,0	1,3	7,5	2,3

### 5.3 Koejärjestelyt

Työtä varten tehtiin kaksi koeajoa. Ensimmäisessä koeajossa tutkittiin kolmea eri UV-kovettuvaa liimaa, joita kovetettiin kolmella eri säteilyannoksella. Lamppujen tehoja säädettiin siten, että säteilyteho oli 25 %, 50 % tai 100 % maksimitehosta. Mittaustulosten perusteella valittiin tutkittava liima toiseen koeajoon, joka on tämän työn päämateriaali.

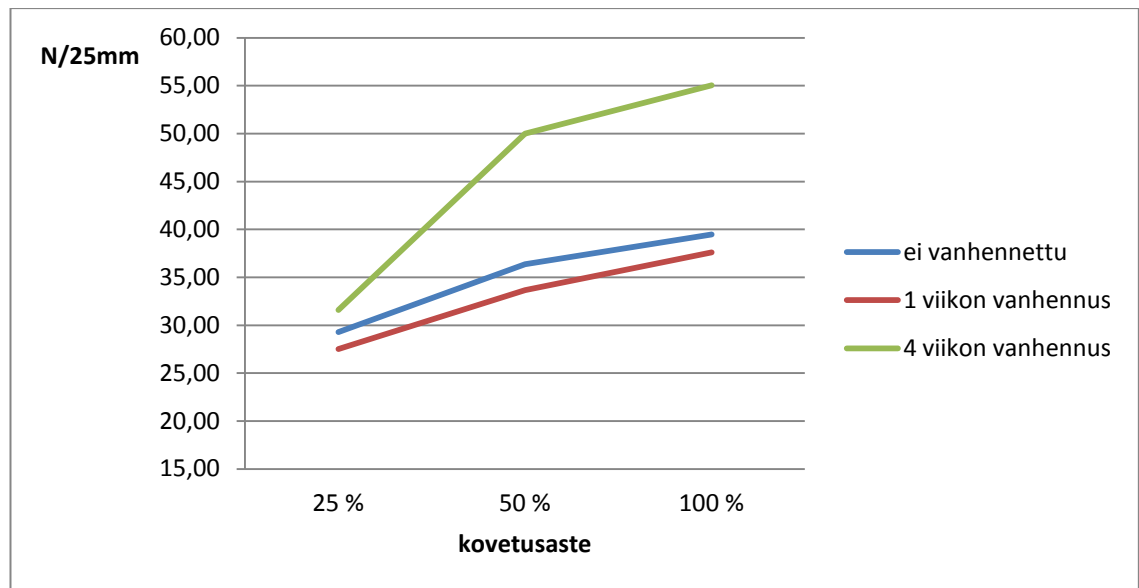
#### 5.3.1 Ensimmäinen koeajo

Ensimmäisessä vaiheessa tutkittiin mahdollisimman monia vaihtoehtoja, joita oli tarkoitus kehittää edelleen. Ensimmäisessä koeajossa tutkittiin kolmea eri liimaa, kolmella eri paperipinnalla, kahdella eri sivelytasolla ja kolmella eri säteilyannoksella. Lisäksi liima 2 ajettiin myös muovipinnalla kolmella eri säteilyannoksella. Näiden perusteella huomattiin, että suurin vaikutus etiketin ominaisuuksiin on liiman valinnalla, sivelymäärällä ja pintamateriaalilla. Taulukossa 5.2 on esitetty ensimmäisen koeajon näytteet.

**Taulukko 5.2** Ensimmäisen koeajon näytteet. Pinnat 1-3 ovat paperipintoja, pinta 4 on muovipinta.

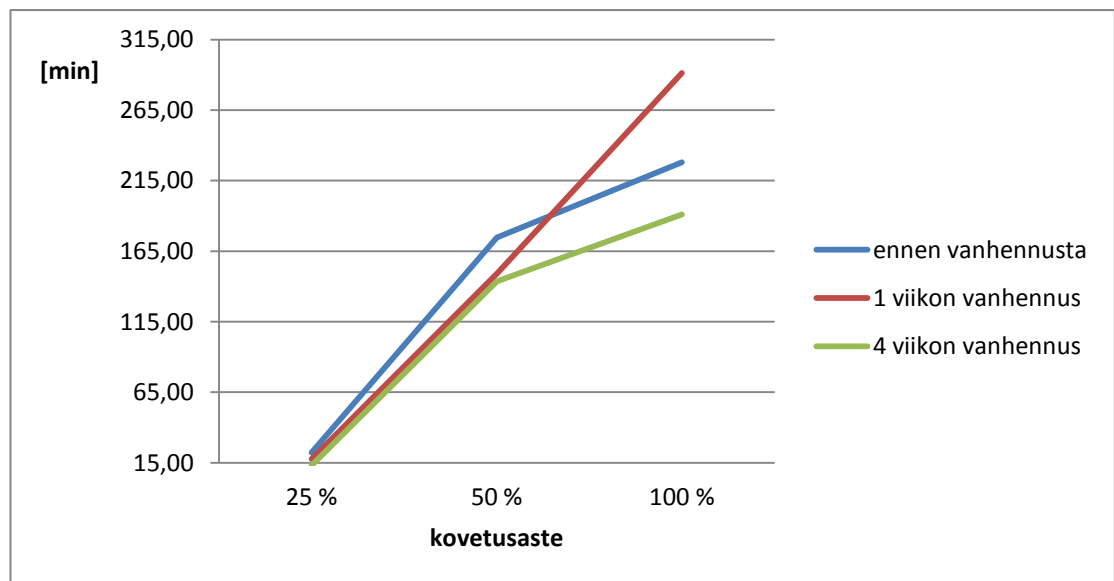
sivelymäärä [g m <sup>-2</sup> ]	liima	lamppujen teho [%]	pinta
20	liima 1	25	pinta 1
30	liima 1	50	pinta 1
30	liima 1	25	pinta 2
20	liima 1	100	pinta 2
20	liima 1	50	pinta 3
30	liima 1	100	pinta 3
20	liima 2	25	pinta 1
30	liima 2	100	pinta 1
30	liima 2	50	pinta 2
20	liima 2	100	pinta 2
20	liima 2	50	pinta 3
30	liima 2	25	pinta 3
20	liima 2	25	pinta 4
20	liima 2	50	pinta 4
20	liima 2	100	pinta 4
20	liima 3	100	pinta 1
30	liima 3	50	pinta 1
30	liima 3	25	pinta 2
20	liima 3	50	pinta 2
20	liima 3	25	pinta 3
30	liima 3	100	pinta 3

Ensimmäisen koeajon mittausten perusteella oli nähtävissä, että ultraviolettisäteilyn määrällä on vaikutus tarraetikein ominaisuuksiin. Kuvassa 5.2 on esitetty dynaamisen *shear*-mittauksen tulokset muovipintaisille näytteille. Käytetty liima oli liima 2. Vanhennusolosuhde oli 50 °C ja 70 rh-%.



**Kuva 5.2** Dynaaminen shear-mittauksen tulokset.

Kuvassa 5.3 on esitetty samoille näytteille staattisen *shear*-mittauksen tulokset.



**Kuva 5.3** Staattinen shear-mittauksen tulokset

Näiden perusteella voitiin olettaa, että kovetusasteella on vaikutusta liiman ominaisuuksiin. Käytännön syistä ja projektin tavoitteiden johdosta tutkittavaksi liimaksi valikoitui liima 2.

### 5.3.2 Koeajon suunnittelu

Ensimmäisen koeajon perusteella päätettiin jättää ainoastaan yksi liima käsiteltäväksi. Ensimmäisen koeajon perusteella 50 % ja 100 % säteily määrällä ei ollut ominaisuuksiin suurta vaikutusta, joten kovettumisasteeksi päätettiin 25 % ja 100 %. Liiman sivelymäärissä päädyttiin noin  $18 \text{ g m}^{-2}$  ja noin  $23 \text{ g m}^{-2}$ . Pintamateriaaliksi valittiin kaksi erilaista paperia. Taulukossa 5.3 on esitetty toisen koeajon näytteet.

**Taulukko 5.3** Toisen koeajon näytteet.

Tunnus	Pinta	lamppujen teho [%]	sivelymäärä [ $\text{g m}^{-2}$ ]
1	pinta 1	100	17
2	pinta 2	100	23
3	pinta 1	25	23
4	pinta 2	25	17
5	pinta 2	100	17
6	pinta 1	25	17
7	pinta 2	25	23
8	pinta 1	100	23

Näytteet 1 ja 6 ovat toisiaan vastaavia näytteitä, mutta niiden saama säteilyannos on eri. Vastaavia pareja ovat 2-7, 3-8 sekä 4-5. Tutkittaessa säteilyannoksen määrän vaikutusta tarraetiketin ominaisuuksiin, on näillä näytepareilla mahdollista tutkia vain sitä. Toisena näkökulmana tutkittiin sivelymäärän vaikutusta ominaisuuksiin, jolloin tutkittavat parit ovat 6-3, 1-8. 4-7 ja 5-2.

## 6 TULOKSET

Koeajon näytenuumerot on esitetty taulukossa 6.1.

**Taulukko 6.1** *Näytteiden numerointi*

Tunnus	Pinta	lamppujen teho [%]	sivelymäärä [g m <sup>-2</sup> ]
1	pinta 1	100	17
2	pinta 2	100	23
3	pinta 1	25	23
4	pinta 2	25	17
5	pinta 2	100	17
6	pinta 1	25	17
7	pinta 2	25	23
8	pinta 1	100	23

Taulukossa 6.2 on esitetty mittaustulokset *tack*-mittaukselle lasilevyllä ennen vanhennusta ja vanhennuksien jälkeen. Näytteitä vanhennettiin *tack*-mittauksia varten molemmissa vanhennusolosuhteissa. Toleranssivälit *tack*-mittaukselle todennäköisyyksillä 0,8 ja 0,9 ovat  $\pm 5,16$  ja  $\pm 6,03$ .

**Taulukko 6.2** *Mittaustulokset tack-mittauksista lasille. Mittayksikkönä N/25mm*

vanhennusolosuhde	näytenumero							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ennen vanhennusta	15,64	23,08	25,38	18,68	16,38	18,7	25,24	22,8
1 viikko 50°C/70 rH%	17,78	23,72	25,18	18,9	16,18	20,16	23,22	23,66
4 viikkoa 50°C/70 rH%	12,92	21,26	20,3	18,18	15,06	15,68	22,26	15,54
4 viikkoa 35°C/75 rH%	17,6	22,34	27,1	19,78	16,14	19,98	26,84	22,16
12 viikkoa 35°C/75 rH%	17,22	28	26,48	20,9	15,1	21,74	27	28,64

Taulukossa 6.3 on esitetty mittaustulokset *Peel*-mittaukselle HDPE-levyltä ennen vanhennusta ja vanhennuksen jälkeen. *Peel*-mittauksesta lasilevyllä ei saanut tulosta, koska

etikettipaperi repesi mittauksen aikana. Tällöin liiman tarttuvuus lasilevyllä on hyvä. Toleranssivälit *peel*-mittaukselle HDPE-levyltä todennäköisyyksillä 0,8 ja 0,9 ovat  $\pm 1,95$  ja  $\pm 2,28$ .

**Taulukko 6.3** Mittaustulokset  $180^\circ$  Peel-mittauksista HDPE-levylle. Mittayksikkönä  $N/25mm$

	näytenumero							
vanhennusolosuhde	1	2	3	4	5	6	7	8
ennen vanhennosta	7,58	21,1	10,64	18	9,64	7,76	22,9	13,65
4 viikkoa 50°C/70 rH%	1,84	16	2,06	18,92	18,04	2,08	21,52	4,78

Taulukoissa 6.4 ja 6.5 on esitetty staattisen ja dynaamisen *shear*-mittauksen mittaustulokset ennen vanhennuksia ja vanhennusten jälkeen. Staattinen *shear* on mitattu lasilevyltä ja dynaaminen *shear* metallilevyltä. Staattiselle *shear*-mittaukselle ei ole mitattu toleranssiväliä, johtuen laitteen rajallisesta kapasiteetista ja käyttöasteesta. Dynaamiselle *shear*-mittaukselle toleranssivälit todennäköisyyksillä 0,8 ja 0,9 ovat  $\pm 6,42$  ja  $\pm 7,51$ .

**Taulukko 6.4** Staattisen shearin mittaustulokset. Mittayksikkönä min

	näytenumero							
vanhennusolosuhde	1	2	3	4	5	6	7	8
ennen vanhennosta	95,96	63,04	17,3	19,9	113	42,6	14,66	128,3
1 viikko 50°C/70 rH%	428,9	127,8	233,2	24,52	49,56	336	41,5	251,2
4 viikkoa 50°C/70 rH%	1538	80,38	1440	19,82	53,56	1326	19,08	1329

**Taulukko 6.5** Dynaamisen shearin mittaustulokset. Mittayksikkönä  $N/25mm$

	näytenumero							
vanhennusolosuhde	1	2	3	4	5	6	7	8
ennen vanhennosta	59,66	51,8	33,28	35,38	57,18	42,74	36,84	59,16
1 viikko 50°C/70 rH%	66,8	58,5	48,46	45	52,18	58,16	33,46	52,2
4 viikkoa 50°C/70 rH%	70,58	56,58	70,08	43,64	54,96	70,52	45,78	70,34

Taulukossa 6.7 on esitetty tulokset tarttuvuudelle kylmälle ja kostealle pinnalle. Pintana käytettiin lasipulloa. Lasipulloa pidettiin ensin vähintään 24 h  $+3^\circ C$ , jonka jälkeen se

tuotiin vakio-olosuhteisiin (23 °C ja 50 kosteus - % ), jolloin pullon pintaan tiivistyi kosteutta. Kiinnitysajat etiketille olivat 0s, 10 s ja 60 s. Asteikko on esitetty taulukossa 6.6.

**Taulukko 6.6** Arvosteluasteikko käsitarttuvuudelle

arvosteluasteikko	selitys
0	ei tarttuvuutta
1	huono tarttuvuus
2	hyvä tarttuvuus
3	tiukka tarttuvuus, etiketti irtoaa hajoamatta
4	etiketti repeää osittain
5	enemmän kuin puolet etiketistä repeää
6	etiketti ei irtoa

**Taulukko 6.7** Tarttuvuus kylmälle ja kostealle pinnalle.

kiinnitysaika	näytenumero							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0 s	2	2	2	2	2	2	2	2
10 s	4	4	5	4	4	5	5	5
60 s	6	5	6	4	6	6	5	4

Taulukossa 6.9 on esitetty tulokset koeputkiliputustestille. Testissä etiketit kiinnitettiin koeputkeen, jonka halkaisija on 25 mm. Etiketit kiinnitettiin kevyen paineen avulla. Etiketit kiinnitettiin siten että ne joko menivät päällekkäin 10 mm verran (*over-lapping*) tai etiketit eivät menneet päällekkäin ollenkaan (*not over-lapping*). Koeputket jätettiin vakio-olosuhteisiin, 23 °C ja 50 kosteus- %, neljän viikon ajaksi. Neljän viikon jälkeen etikettien liputusta tutkittiin taulukon 6.8 mukaisen arvosteluasteikon mukaan.



**Taulukko 6.8** Arvosteluasteikko koeputkiliputustestille

arvosteluasteikko	selitys
0	etiketti ei liputa
1	etiketti liputtaa alle 1 mm
2	kohtalaista liputusta
3	liputtaa paljon

**Taulukko 6.9** Koeputkiliputustesti

	näytenumero							
	1	2	3	4	5	6	7	8
not-over lapping	1	1	1	1	2	0,5	1	0,5
over-lapping	0	1	0,5	1	1	0,5	1	0

Taulukossa 6.11 on esitetty tulokset *water resistance* –testistä, jossa tutkitaan etiketin kestämistä vedessä. Veden pH oli 8,3 ja sen lämpötila testin alussa oli 10,5 °C. Veden lämpötila 24 tunnin päästä oli 20,5 °C. Testissä tutkittiin kuinka hyvin etiketti pysyy kiinni ja minkä näköinen etiketti on. Taulukossa 6.10 on esitetty arvostelukriteerit. Näiden lisäksi muut muutokset on kirjoitettu taulukkoon 6.11.

**Taulukko 6.10** *Water resistance* –testin lyhenteet ja niiden selitykset

Lyhenne	Selitys
S	stuck, etiketti kiinni pullossa
L	loose, etiketti irti pullosta
PL	partially loose, etiketti osittain irti pullosta
EL	edge lifting, kulmat liputtaa
WA	water absorbed, etiketti vettynyt
W	wrinkled, etiketti ryppyinen
B	bubbles, etiketin alla ilmakuplia
AT	adhesion transfer, liima jäänyt kiinni pulloon, kun etiketti on irronnut

**Taulukko 6.11** *water resistance –testin tulokset.*

		kulunut aika						
		30 min	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	24 h
Näyttenumero	1	pilkkuja etiketissä	pilkkuja etiketissä	pilkkuja etiketissä	pilkkuja etiketissä	pilkkuja etiketissä	pilkkuja etiketissä	pilkkuja etiketissä
	2	PW / S	PW / S	PW / S	PW / S	WA PW / WA	WA PW / WA	WA PW / WA
	3	pilkkuja etiketissä	pilkkuja etiketissä	pilkkuja etiketissä	pilkkuja etiketissä	pilkkuja etiketissä	pilkkuja etiketissä	pilkkuja etiketissä
	4	PW / S	PW / S	PW / S	PW / S	PW / WA	PW / WA	WA PW / WA
	5	S	S	S	S	S	WA	WA
	6	pilkkuja etiketissä	pilkkuja etiketissä PW	pilkkuja etiketissä / PW	pilkkuja etiketissä / PW	pilkkuja etiketissä / PW	pilkkuja etiketissä / PW	pilkkuja etiketissä / PW
	7	S / PW	S / PW	S / WA PW	S / WA PW	WA / WA PW	WA / WA PW	WA / WA PW
	8	pilkkuja etiketissä	pilkkuja etiketissä	pilkkuja etiketissä	pilkkuja etiketissä	pilkkuja etiketissä	pilkkuja etiketissä	pilkkuja etiketissä / PW

Taulukossa 6.12 on esitetty DMTA-mittauksissa saatuja tuloksia vanhentamattomista näytteistä.

**Taulukko 6.12** *Vanhentamattomien näytteiden DMTA-mittauksissa saatuja tuloksia.*

näyte nro	maks (tan $\delta$ ) [°C]	maks(tan $\delta$ )	maks (G'') [°C]	G' (23 °C) [MPa]
1	– 11,6	0,85	– 21,3	60
2	– 13,7	0,83	– 21,7	41
3	– 15,3	0,97	– 24,7	50
4	– 16,0	0,87	– 24,3	130
5	– 12,7	0,77	– 19,7	56
6	– 14,4	0,94	– 22,2	150
7	– 14,7	0,93	– 22,7	124
8	– 12,8	0,83	– 22,8	55

Taulukossa 6.13 on esitetty DMTA-mittauksissa saatuja tuloksia vanhennetuista näytteistä. Vanhennusolosuhteet olivat 50 °C ja 70 kosteus-%, vanhennusaika oli neljä viikkoa.

**Taulukko 6.13** Vanhennettujen näytteiden DMTA-mittauksissa saatuja tuloksia.

näyte nro	maks(tan $\delta$ ) [°C]	maks(tan $\delta$ )	maks(G'') [°C]	G' (23 °C) [MPa]
1	– 15,9	0,81	– 23,6	207
2	– 15,5	0,92	– 24,2	173
3	– 15,3	0,85	– 24,6	187
4	– 13,7	0,80	– 20,7	248
5	– 17,0	0,73	– 24,5	246
6	– 13,5	0,77	– 22,2	252
7	– 13,7	0,85	– 20,7	226
8	– 13,4	0,78	– 21,3	213

Liitteissä 1–8 on esitetty sekä vanhennettujen että vanhentamattomien näytteiden DMTA-mittauksissa saadut kuvaajat.

## 7 TULOSTEN TARKASTELU

Edellisessä kappaleessa on esitetty mittaustulokset kaikille tehdyille testeille. Tässä kappaleessa tarkastellaan tuloksia tarkemmin ja verrataan säteily- ja sivelymäärän vaikutusta tarraetiketin ominaisuuksiin. Tärkeimmät mittaukset tarraetiketin ominaisuuksista ovat *tack*-, *peel*- ja *shear*-mittaukset. Visuaalisissa mittauksissa, kuten *water resistance* –testissä, tarttuvuudessa kylmälle ja kostealle pinnalle sekä koeputkiliputustestissä ei ole havaittavissa eroa näiden ominaisuuksien välillä. Tulokset olivat kauttaaltaan tasaisia. Käytetty liima soveltui näihin tarkoituksiin hyvin jokaisella kombinaatiolla. Näytteistä mitattiin myös IR-spektri. IR-spektrit ovat identtiset jokaiselle mitatulle näytteelle, joten sen avulla eroavaisuuksia kovettumisasteiden välillä voitu vetää.

Tässä työssä on tarkasteltu eroja sekä kovettumisasteen että sivelymäärän välillä. Kovettumisasteen vaikutusta ominaisuuksiin voidaan tarkastella näytepareilla 6-1, 3-8, 4-5 ja 7-2. Sivelymäärän vaikutusta liiman ominaisuuksiin voidaan tarkastella näytepareilla 6-3, 1-8, 4-7 ja 5-2. Taulukossa 7.1 on esitetty näytteiden vertailujärjestys kovettumisasteen perusteella ja taulukossa 7.2 näytteiden vertailujärjestys sivelymäärän perusteella.

**Taulukko 7.1** *Näytteiden järjestys tutkittaessa säteilymäärän vaikutusta etiketin ominaisuuksiin*

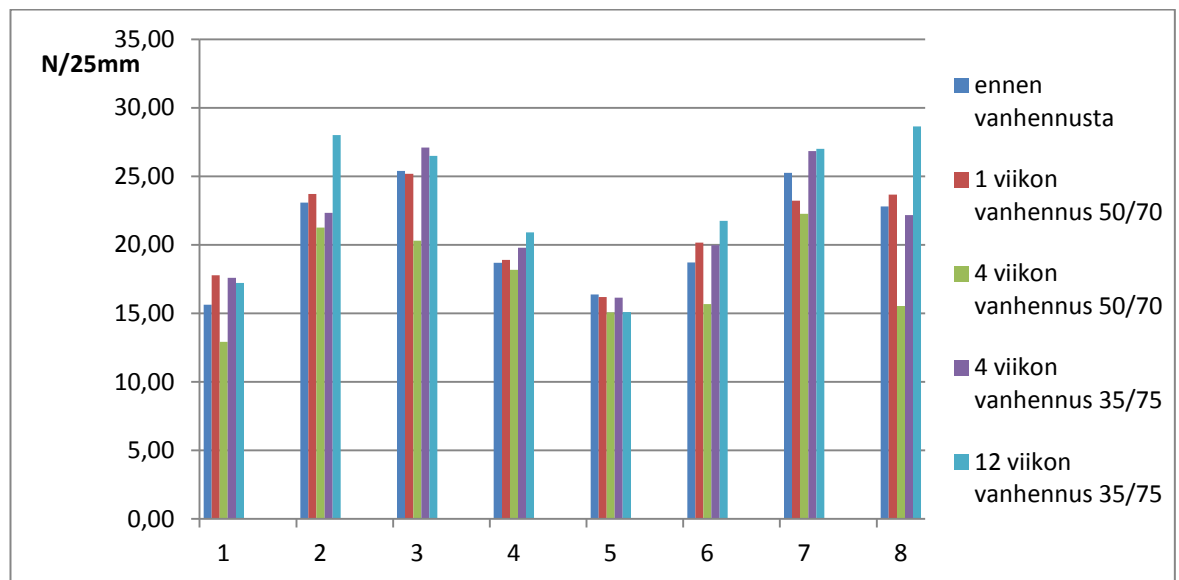
Tunnus	Pinta	lamppujen teho [%]	sivelymäärä [g m <sup>-2</sup> ]
6	pinta 1	25	17
1	pinta 1	100	17
3	pinta 1	25	23
8	pinta 1	100	23
4	pinta 2	25	17
5	pinta 2	100	17
7	pinta 2	25	23
2	pinta 2	100	23

**Taulukko 7.2** Näytteiden järjestys tutkittaessa sivelymäärän vaikutusta etiketin ominaisuuksiin

Tunnus	Pinta	lamppujen teho [%]	sivelymäärä [g m <sup>-2</sup> ]
6	pinta 1	25	17
3	pinta 1	25	23
1	pinta 1	100	17
8	pinta 1	100	23
4	pinta 2	25	17
7	pinta 2	25	23
5	pinta 2	100	17
2	pinta 2	100	23

## 7.1 Tack-mittaus

Kuvassa 7.1 on esitetty *tack*-mittaukset tulokset graafisesti. Kuvasta huomataan, että *tack*-arvo on alhaisimmillaan 4 viikon 50 °C / 70 rh- % vanhennuksen jälkeen jokaisella näytteellä. Korkeimmillaan *tack*-arvo on pääsääntöisesti 12 viikon 35 °C / 75 rh- % vanhennuksen jälkeen.



**Kuva 7.1** Tack-mittauksen tulokset graafisesti esitettynä.

Taulukossa 7.3 on esitetty vertailu *tack*-mittauksista kovettumisasteen perusteella.

**Taulukko 7.3** *Tack-mittaukset tuloksien vertailu kovettumisasteen perusteella.*

	näytenumero											
vanhennus- olosuhde	6	1	Δ	3	8	Δ	4	5	Δ	7	2	Δ
ennen vanhennusta	18,7	15,6	3,1	25,4	22,8	2,6	18,7	16,4	2,3	25,2	23,1	2,2
1 viikko 50°C/70 rH%	20,2	17,8	2,4	25,2	23,7	1,5	18,9	16,2	2,7	23,2	23,7	0,5
4 viikkoa 50°C/70 rH%	15,7	12,9	2,7	20,3	15,5	4,8	18,2	15,1	3,1	22,3	21,3	1,0
4 viikkoa 35°C/75 rH%	20,0	17,6	2,4	27,1	22,2	4,9	19,8	16,1	3,6	26,8	22,3	4,5
12 viikkoa 35°C/75 rH%	21,7	17,2	4,5	26,5	28,6	2,2	20,9	15,1	5,8	27,0	28,0	1,0

Toleranssivälinä *tack*-mittauksessa käytetään  $\pm 5$  N. Se on lähellä laskennallista toleranssiväliä 80 % todennäköisyydelle. Tällä toleranssivälillä ei ole huomattavissa kovettumisasteen vaikutusta tarraetikein *tack*-arvoon. Näytteillä ei tapahdu huomattavaa vanhenemista vanhennuksien aikana, vaan *tack*-arvo pysyy lähes vakiona vanhennuksien aikana.

Taulukossa 7.4 on esitetty vertailu *tack*-mittauksista sivelymäärän perusteella.

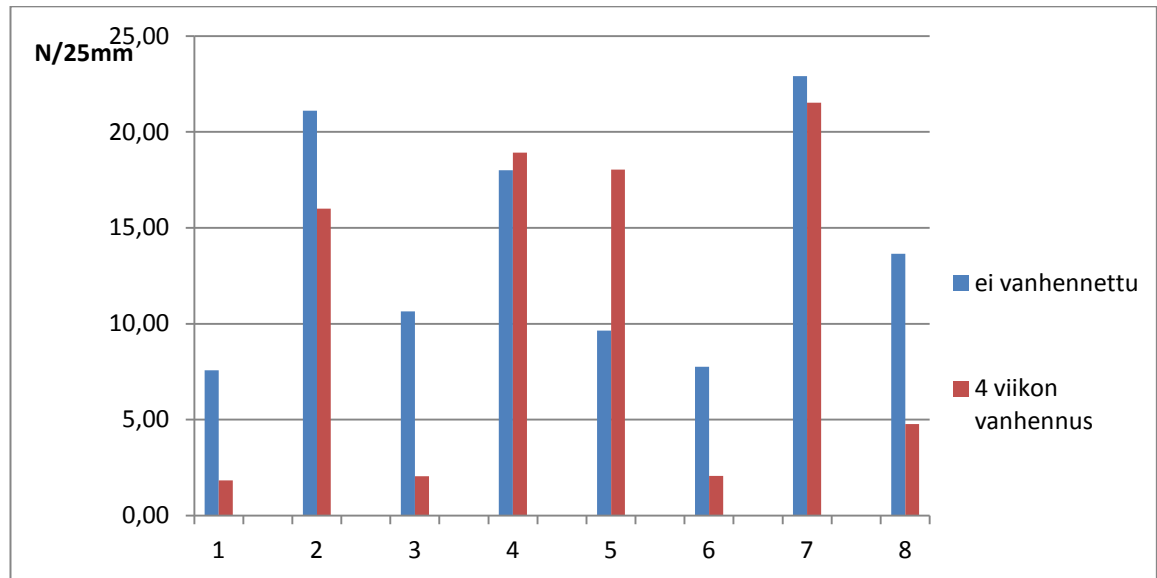
**Taulukko 7.4** *Tack-mittausten tuloksien vertailu sivelymäärän perusteella*

	näytenumero											
vanhennus- olosuhde	6	3	Δ	1	8	Δ	4	7	Δ	5	2	Δ
ennen vanhennusta	18,7	25,4	6,7	15,6	22,8	7,2	18,7	25,2	6,6	16,4	23,1	6,7
1 viikko 50°C/70 rH%	20,2	25,2	5,0	17,8	23,7	5,9	18,9	23,2	4,3	16,2	23,7	7,5
4 viikkoa 50°C/70 rH%	15,7	20,3	4,6	12,9	15,5	2,6	18,2	22,3	4,1	15,1	21,3	6,2
4 viikkoa 35°C/75 rH%	20,0	27,1	7,1	17,6	22,2	4,6	19,8	26,8	7,1	16,1	22,3	6,2
12 viikkoa 35°C/75 rH%	21,7	26,5	4,7	17,2	28,6	11,4	20,9	27,0	6,1	15,1	28,0	12,9

Toleranssivälin ollessa  $\pm 5$  N, voidaan huomata sivelymäärän vaikutus tarraetikein *tack*-arvoon. Korkeammalla sivelyllä olevilla näytteillä 3,8,7 ja 2 on suurempi *tack*-arvo kuin pienemmällä sivelyllä olevilla näytteillä 6,1,4 ja 5. Ero on suurimmillaan näytteillä, joilla säteily määrä on 100 % maksimista ja joita on vanhennettu 12 viikkoa 35 °C ja 75 rh- %.

## 7.2 Peel-mittaus

Kuvassa 7.2 on esitetty 180° peel-mittauksen tulokset *HDPE*-levylle. Kuvasta huomataan, että näytteillä 1,3,6 ja 8 peel-arvo romahtaa vanhennuksen aikana, kun taas näytteillä 2,4,5 ja 7 peel-arvo joko kasvaa tai laskee hieman. Vanhennusolosuhde oli 50 °C / 70 rh- %.



**Kuva 7.2** 180° peel-mittauksen tulokset *HDPE*-levylle

Taulukossa 7.5 on esitetty vertailu peel-mittauksista kovettumisasteen perusteella.

**Taulukko 7.5** Peel-mittaukset tuloksien vertailu kovettumisasteen perusteella

vanhennus- olosuhde	näyttenumero											
	6	1	Δ	3	8	Δ	4	5	Δ	7	2	Δ
ennen vanhennosta	7,8	7,6	0,2	10,6	13,7	3,0	18,0	9,6	8,4	22,9	21,1	1,8
4 viikkoa 50°C/70 rH%	2,1	1,8	0,2	2,1	4,8	2,7	18,9	18,0	0,9	21,5	16,0	5,5

Toleranssivälinä peel-mittauksissa käytetään  $\pm 2$  N. Se on lähellä laskennallista toleranssiväliä 80 % todennäköisyydelle. Osalla näytteistä on havaittavissa ero kovettumisasteen vaikutuksesta peel-arvoon.

Taulukossa 7.6 on esitetty vertailu peel-mittauksista sivelymäärän perusteella.

**Taulukko 7.6** Peel-mittaukset tuloksien vertailu sivelymäärän perusteella

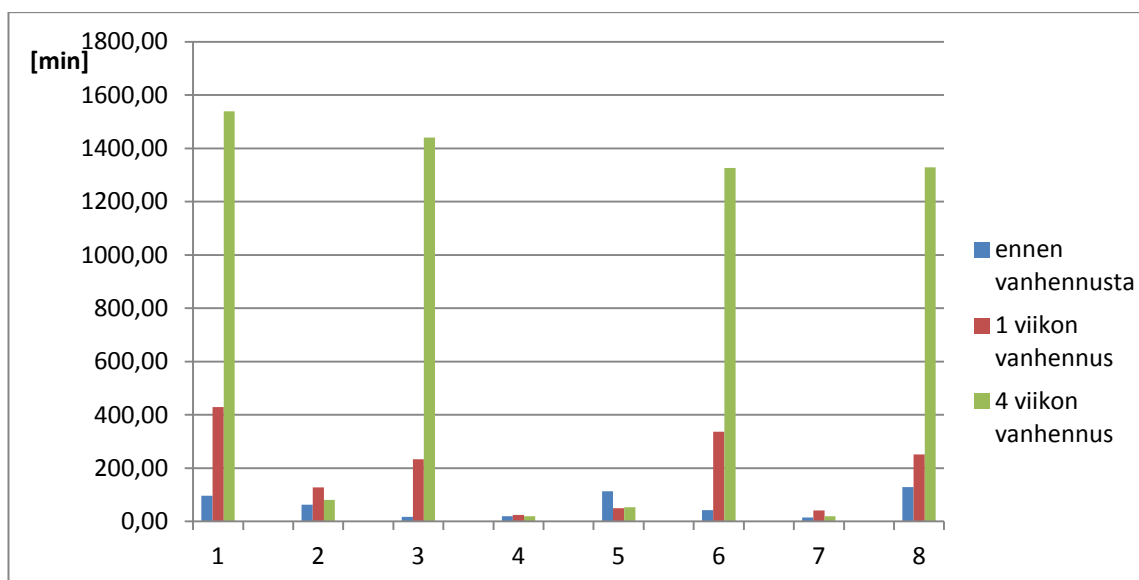
vanhennus- olosuhde	näyttenumero											
	6	3	Δ	1	8	Δ	4	7	Δ	5	2	Δ
ennen vanhennosta	7,8	10,6	2,9	7,6	13,7	6,1	18,0	22,9	4,9	9,6	21,1	11,5
4 viikkoa 50°C/70 rH%	2,1	2,1	0,0	1,8	4,8	2,9	18,9	21,5	2,6	18,0	16,0	2,0

Toleranssivälin ollessa  $\pm 2$ , voidaan huomata sivelymäärällä olevan vaikutusta tarraetiketin *peel*-arvoon. Korkeammalla sivelymäärällä saavutetaan korkeampi *peel*-arvo.

Kovettumisastetta ja sivelymäärää tärkeämpi tekijä tarraetiketin *peel*-arvoon näyttäisi kuitenkin olevan pintamateriaali valinta. Pinnalla 1 olevat näytteet vanhenevat vanhennuksen aikana huomattavasti, jolloin *peel*-arvo romahtaa alhaiseksi. Pinnalla 2 tällaista ilmiötä ei ole havaittavissa. Pinta 1 päästää todennäköisesti kosteuden ja lämmön paremmin kosketuksiin liiman kanssa, jolloin tapahtuu vanhenemista.

### 7.3 Staattinen shear

Kuvassa 7.3 on esitetty graafisesti staattisen *shear*-mittauksen tulokset. Kuvasta huomataan, että näytteillä 1,3,6 ja 8 *shear*-arvo nousee reilusti vanhennuksen aikana, kun taas näytteillä 2,4,5 ja 7 se pysyy lähes vakiona. Vanhennusolosuhde oli 50 °C / 70 rh- %.

**Kuva 7.3** Staattisen *shear*-mittauksen tulokset

Taulukossa 7.7 on esitetty staattisen *shear*-mittaukset tulokset kovettumisasteeseen verrattuna.



**Taulukko 7.7** Staattinen *shear*-mittaukset tuloksien vertailu kovettumisasteen perusteella

	näytenumero											
vanhennus- olosuhde	6	1	$\Delta$	3	8	$\Delta$	4	5	$\Delta$	7	2	$\Delta$
ennen vanhennusta	43	96	53	17	128	111	20	113	93	15	63	48
1 viikko 50°C/70 rH%	336	429	93	233	251	18	25	50	25	42	128	86
4 viikkoa 50°C/70 rH%	1326	1538	212	1440	1329	111	20	54	34	19	80	61

Toleranssiväliä ei voitu määrittää *shear*-mittaukselle. Ennen vanhennuksia mitatuissa näytteissä on selkeästi havaittavissa kovettumisasteen vaikutusta *shear*-arvoon kaikilla näytteillä. Pinnalla 1 näytteet vanhenevat selvästi ja kovettumisasteen vaikutus vähenee. Pinnalla 2 näytteet eivät vanhene juurikaan ja *shear*-arvo pysyy lähes vakiona vanhennuksien aikana.

Taulukossa 7.8 on esitetty staattisen *shear*-mittaukset tulokset sivelymäärään verrattuna.

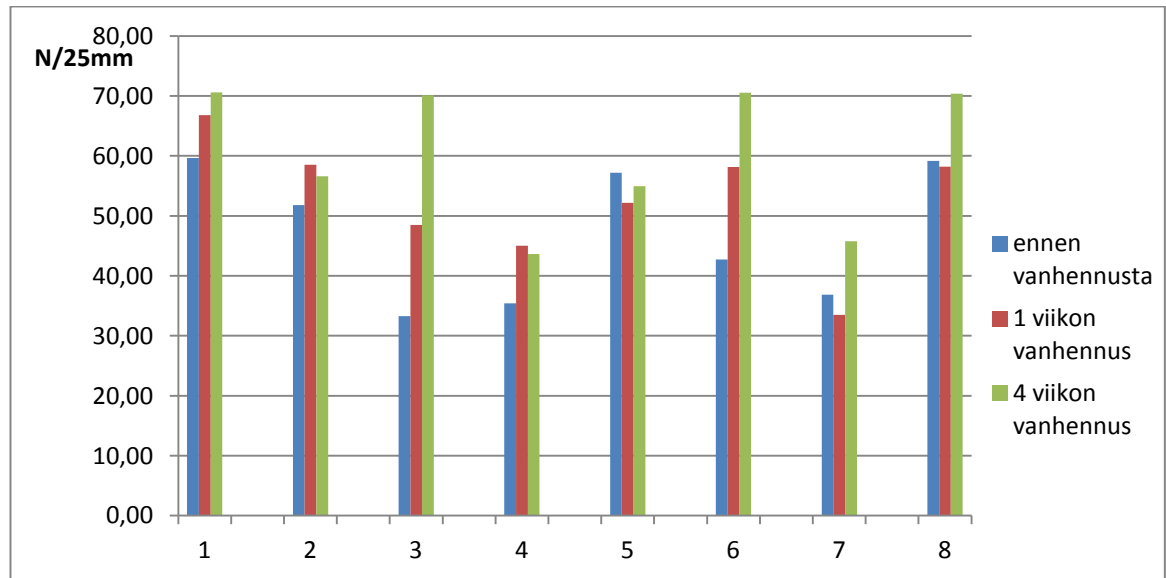
**Taulukko 7.8** Staattinen *shear*-mittauksen tuloksien vertailu sivelymäärän perusteella

	näytenumero											
vanhennus- olosuhde	6	3	$\Delta$	1	8	$\Delta$	4	7	$\Delta$	5	2	$\Delta$
ennen vanhennusta	43	17	25	96	128	32	20	15	5	113	63	110
1 viikko 50°C/70 rH%	336	233	103	429	251	178	25	42	16	50	128	79
4 viikkoa 50°C/70 rH%	1326	1440	114	1538	1329	209	20	19	0,7	54	80	27

Sivelymäärän vaikutus etiketin *shear*-arvoon on vähäisempi kuin säteilymäärän vaikutus. Samankaltaisia tuloksia oli havaittavissa myös *peel*-mittauksessa. Kuten *shear*-mittaus myös *peel*-mittaus kertoo liiman koheesiosta. Kovettumisasteella voisi ajatella olevan vaikutusta juuri koheesioon, koska pelkkää adheesiota mittaavassa *tack*-mittauksessa vastaavaa korrelaatiota ei huomattu.

## 7.4 Dynaaminen shear

Kuvassa 7.4 on esitetty dynaamisen *shear*-mittauksen tulokset. Vanhennusolosuhde oli 50 °C / 70 rh- %.



**Kuva 7.4** Dynaamisen *shear*-mittauksen tulokset

Taulukossa 7.9 on esitetty dynaamisen *shear*-mittauksen tulokset kovettumisasteeseen verrattuna.

**Taulukko 7.9** Dynaamisen *shear*-mittauksen tuloksien vertailu kovettumisasteen perusteella

	näyttenumero											
vanhennus- olosuhde	6	1	Δ	3	8	Δ	4	5	Δ	7	2	Δ
ennen vanhennosta	42,7	59,7	16,9	33,3	59,2	25,9	35,4	57,2	21,8	36,8	51,8	15,0
1 viikko 50°C/70 rH%	58,2	66,8	8,6	48,5	52,2	3,7	45,0	52,2	7,2	33,5	58,5	24,9
4 viikkoa 50°C/70 rH%	70,5	70,6	0,1	70,1	70,3	0,3	43,6	55,0	11,3	45,8	56,6	10,8

Toleranssiväli dynaamiselle *shear*-mittaukselle on  $\pm 6$  N. Se on lähellä laskennallista arvoa toleranssivälille 80 % todennäköisyydellä. Vanhentamattomilla näytteillä säteily-määrän vaikutus dynaamiseen *shear*-arvoon on merkittävä. Pinnalla 1 vanhennuksen jälkeen ero pienenee eikä kovettumisasteella ole vaikutusta *shear*-arvoon. Pinnalla 2 on vanhennuksen jälkeenkin havaittavissa kovettumisasteen vaikutus *shear*-arvoon.

Taulukossa 7.10 on esitetty dynaamisen *shear*-mittauksen tulokset sivelymäärään verrattuna.

**Taulukko 7.10** Dynaamisen *shear*-mittauksen tuloksien vertailu sivelymäärän perusteella

vanhennus- olosuhde	näytenumero											
	6	3	$\Delta$	1	8	$\Delta$	4	7	$\Delta$	5	2	$\Delta$
ennen vanhennosta	42,7	33,3	9,5	59,7	59,2	0,5	35,4	36,8	1,5	57,2	51,8	5,4
1 viikko 50°C/70 rH%	58,2	48,5	9,7	66,8	52,2	14,6	45,0	33,5	11,5	52,2	58,5	6,0
4 viikkoa 50°C/70 rH%	70,5	70,1	0,4	70,6	70,3	0,2	43,6	45,8	2,1	55,0	56,6	1,6

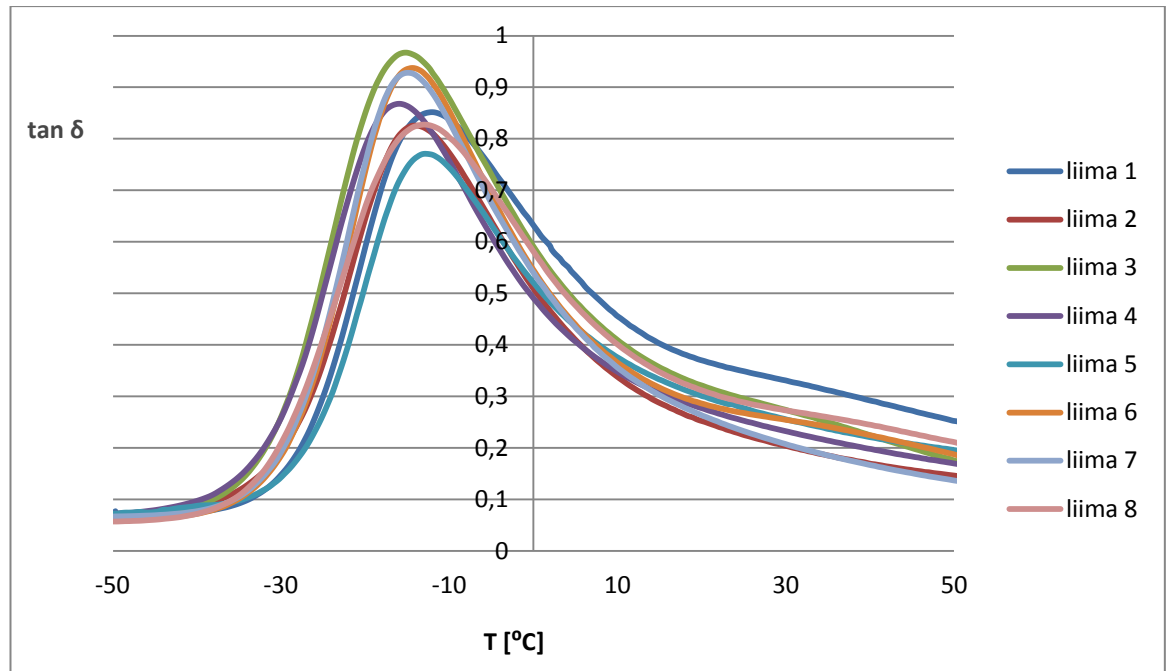
Sivelymäärä vaikuttaa dynaamisen *shear*-mittauksen tuloksiin varsinkin yhden viikon vanhennuksen jälkeen. Neljän viikon vanhennuksen jälkeen erot ovat hävinneet. Myös ennen vanhennusta mitatuissa näytteissä on havaittavissa eroja eri sivelymäärien välillä.

## 7.5 DMTA-mittaus

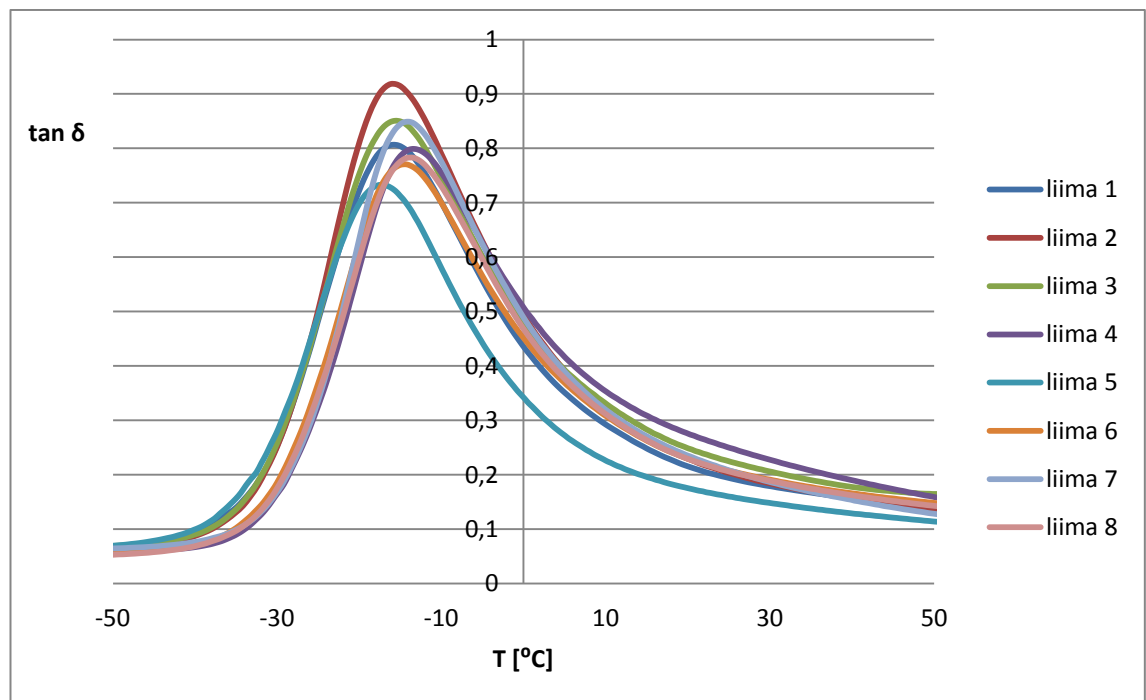
DMTA-mittauksella tutkittiin tarraetiketin viskoelastisia ominaisuuksia. Tarraetiketti on kokonaisuus, joka sisältää sekä pintamateriaalin että liiman. Siksi ei voida suoraan sanoa, että mitatut arvot kuvaisivat liiman ominaisuuksia pelkästään. Arvot kuvaavat koko tarraetikettiä ja sen ominaisuuksia. Näytteet, joita ei ole vanhennettu, on mitattu eri aikaan kuin näytteet, jotka on vanhennettu. Eri mittaus ajankohta saattaa aiheuttaa mittauksiin virhettä, jota ei pysty huomioimaan.

### 7.5.1 Vaimennussuhde $\tan \delta$

Kuvissa 7.5 ja 7.6 on esitetty graafisesti  $\tan \delta$  lämpötilan funktiona. Kuvassa 7.5 on vanhentamattomien näytteiden tulokset ja kuvassa 7.6 vanhennettujen näytteiden tulokset. Kuvista huomataan, että vanhentamattomilla näytteillä on suurempi eroavaisuus näytteiden välillä. Vanhennetuilla näytteillä eroavaisuudet tasoittuvat.



**Kuva 7.5** Vanhentamattomien näytteiden  $\tan \delta$  lämpötilan funktiona.



**Kuva 7.6** Vanhennettujen näytteiden  $\tan \delta$  lämpötilan funktiona

Taulukoissa 7.11 ja 7.12 on esitetty lämpötila, jossa  $\tan \delta$  saavuttaa maksiminsa. Tätä voidaan kutsua lasisiirtymälämpötilaksi,  $T_g$ . Taulukossa 27 se on esitetty kovettumisasteen mukaisessa järjestyksessä. Alempi luku kertoo  $\max(\tan \delta)$  arvon.

**Taulukko 7.11** Lasisiirtymälämpötila, jossa  $\tan \delta$  maksimissaan kovettumisasteen mukaan järjestettynä. Alempi luku kertoo  $\max(\tan \delta)$  arvon. Ylemmän arvon yksikkö on  $^{\circ}\text{C}$ , alempi on yksikötön

	näytenumero							
vanhennus- olosuhde	6	1	3	8	4	5	7	2
ennen vanhennusta	-14 0,94	-12 0,85	-15 0,97	-13 0,83	-16 0,87	-13 0,77	-15 0,93	-14 0,83
4 viikkoa 50 $^{\circ}\text{C}$ /70 rH%	-14 0,77	-16 0,81	-15 0,85	-13 0,78	-14 0,80	-17 0,73	-14 0,85	-16 0,92

Ennen vanhennusta korkeammalla kovettumisasteella olevilla näytteillä on alhaisempi lasisiirtymälämpötila ja  $\max(\tan \delta)$  arvo on myös matalampi. Vanhennuksen jälkeen tilanne tasoittuu eikä selkeää eroavaisuutta havaita kovettumisasteiden välillä.

Taulukossa 7.12 on esitetty vastaavat arvot sivelymäärän mukaisessa järjestyksessä.

**Taulukko 7.12** Lasisiirtymälämpötila, jossa  $\tan \delta$  maksimissaan sivelymäärän mukaan järjestettynä. Alempi luku kertoo  $\max(\tan \delta)$  arvon. Ylemmän arvon yksikkö on  $^{\circ}\text{C}$ , alempi on yksikötön

	näytenumero							
vanhennus- olosuhde	6	3	1	8	4	7	5	2
ennen vanhennusta	-14 0,94	-15 0,97	-12 0,85	-13 0,83	-16 0,87	-15 0,93	-13 0,77	-14 0,83
4 viikkoa 50 $^{\circ}\text{C}$ /70 rH%	-14 0,77	-15 0,85	-16 0,81	-13 0,78	-14 0,80	-14 0,85	-17 0,73	-16 0,92

Sivelymäärällä näyttäisi olevan pienempi vaikutus lasisiirtymälämpötilaan kuin kovettumisasteella. Sivelymäärä ei myöskään vaikuta yhtä paljon  $\max(\tan \delta)$  arvoon kuin kovettumisaste.

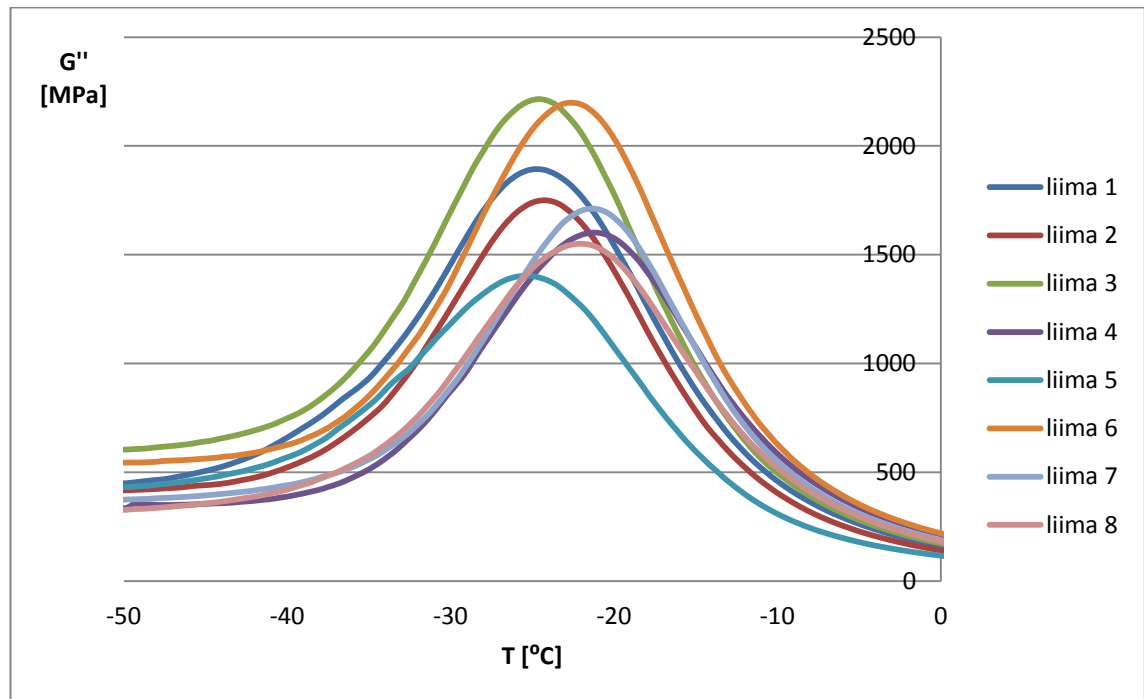
**Taulukko 7.13** Lasisiirtymälämpötila, jossa  $\tan \delta$  maksimissaan pintamateriaalin mukaan järjestettynä. Alempi luku kertoo maks( $\tan \delta$ ) arvon. Ylemmän arvon yksikkö on °C, alempi on yksikötön

	näyttenumero							
vanhennus- olosuhde	6	3	4	7	1	8	5	2
ennen vanhennusta	-14 0,94	-15 0,97	-16 0,87	-15 0,93	-12 0,85	-13 0,83	-13 0,77	-14 0,83
4 viikkoa 50°C/70 rH%	-14 0,77	-15 0,85	-14 0,80	-14 0,85	-16 0,81	-13 0,78	-17 0,73	-16 0,92

Taulukosta 7.13 huomataan kuinka pintamateriaali vaikuttaa lasisiirtymälämpötilaan. Ennen vanhennusta pinnalla 1 olevilla näytteillä lasisiirtymälämpötila on korkeampi kuin pinnalla 2 olevilla näytteillä. Vanhennuksen jälkeen tilanne on päin vastainen.

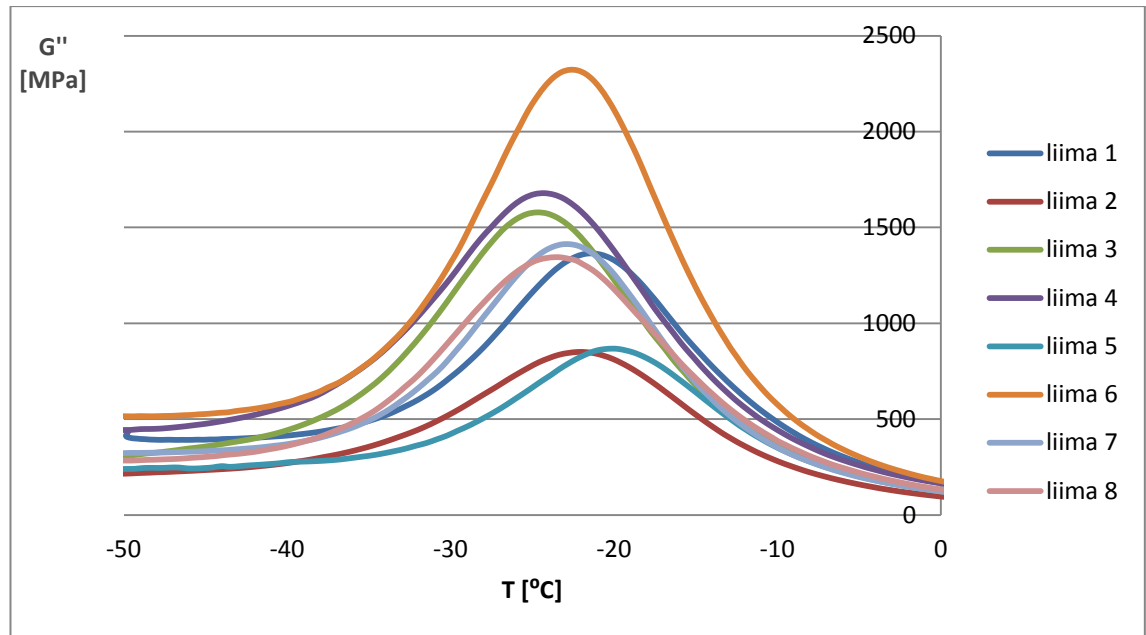
### 7.5.2 Häviömoduli, $G''$

Kuvissa 7.7 ja 7.8 on esitetty häviömoduli  $G''$  lämpötilan funktiona. Kuvassa 7.7 on vanhentamattomat näytteet ja kuvassa 21 vanhennetut näytteet.



**Kuva 7.7** Vanhentamattomien näytteiden  $G''$  lämpötilan funktiona

Kuvassa 7.8 on esitetty sama vanhennetuille näytteille.



**Kuva 7.8** Vanhennettujen näytteiden  $G''$  lämpötilan funktiona.

Taulukossa 7.14 ja 7.15 on esitetty lämpötila, jossa häviömoduli,  $G''$ , saavuttaa maksiminsa. Taulukossa 7.14 se on esitetty kovettumisasteen mukaisessa järjestyksessä. Alapuolella oleva luku kertoo maks( $G''$ ) arvon

**Taulukko 7.14** maks ( $G''$ ) kovettumisasteen mukaisesti. Ylempi luku on lämpötila [°C], alempi  $G''$  arvo [MPa]

	näyttenumero							
vanhennus- olosuhde	6	1	3	8	4	5	7	2
ennen vanhennusta	-22 2300	-21 1400	-25 1600	-23 1300	-24 1700	-20 870	-23 1400	-22 850
4 viikkoa 50°C/70 rH%	-22 2200	-24 1900	-25 2200	-21 1600	-21 1600	-25 1400	-21 1700	-24 1800

Kovettumisasteella ei näyttäisi olevan vaikutusta lämpötilaan, jossa  $G''$  on maksimissaan. Maks( $G''$ ) arvoon kovettumisasteella on vaikutus. Korkemmalla kovettumisasteella olevilla näytteillä on matalampi maks( $G''$ ) arvo.

**Taulukko 7.15** maks(  $G''$  ) sivelymäärän mukaisesti. Ylempi luku on lämpötila [ $^{\circ}\text{C}$ ], alempi  $G''$  arvo [MPa]

	näytenumero							
vanhennus- olosuhde	6	3	1	8	4	7	5	2
ennen vanhennusta	-22 2300	-25 1600	-21 1400	-23 1300	-24 1700	-23 870	-20 1400	-22 850
4 viikkoa 50 $^{\circ}\text{C}$ /70 rH%	-22 2200	-25 2200	-24 1900	-21 1600	-21 1600	-21 1400	-25 1700	-24 1800

Myöskään sivelymäärällä ei näyttäisi olevan vaikutusta lämpötilaan, jossa  $G''$  on maksimissaan. Maks( $G''$ ) arvoon sivelymäärällä on vähäisempi vaikutus kuin kovettumisasteella. Vanhennuksen myötä erot tasoittuvat entisestään.

Alhaisilla taajuuksilla, kuten tässä 1 Hz, lämpötilan, jossa  $\tan \delta$  on maksimissaan, tulisi olla 5  $^{\circ}\text{C}$  korkeampi kuin lämpötilan, jossa  $G''$  on maksimissaan. [21, s. 3-34] Näissä mittauksissa lämpötilaerot ovat noin 8–10  $^{\circ}\text{C}$ . On myös esitetty [12], että lämpötilan, jossa  $G''$  on maksimissaan, tulisi olla noin 50  $^{\circ}\text{C}$  alhaisempi kuin lämpötilan, jossa etikettiä käytetään. Tällöin tutkittavat etiketit sopivat hyvin huoneenlämpötilassa käytettäväksi.

Taulukossa 7.16 on esitetty lasisiirtymälämpötilat, jotka on saatu sekä  $\tan \delta$  että  $G''$  avulla. Taulukossa on myös laskettu kyseisten lämpötilojen lämpötilaerot.

**Taulukko 7.16** Vanhentamattomien näytteiden lasisiirtymälämpötilojen vertailu  $\tan \delta$  ja  $G''$  välillä.

	$T_g$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]							
	6	1	3	8	4	5	7	2
$\tan \delta$	-14	-12	-15	-13	-16	-13	-15	-14
$G''$	-22	-21	-25	-23	-24	-20	-23	-22
$\Delta$	6	9	10	10	8	7	8	8

Mittaustulokset sopivat hyvin edellä esitettyyn teoriaan, koska  $G''$  mittauksessa saadut arvot ovat yli 5  $^{\circ}\text{C}$  alhaisemmat kuin  $\tan \delta$  mittauksessa saadut arvot.

### 7.5.3 Varastomoduli, $G'$

Taulukossa 7.17 on esitetty vanhentamattomien näytteiden varastomodulin,  $G'$ , arvo huoneenlämpötilassa 23  $^{\circ}\text{C}$  sekä maks( $\tan \delta$ ) arvo. Samaan taulukkoon on laitettu myös tulokset muista liiman ominaisuutta kuvaavista mittauksista, jotka on suoritettu samassa lämpötilassa.



**Taulukko 7.17** Vanhentamattomat näytteet

näyte nro	G' (23 °C) [MPa]	maks(tan δ)	Tack (lasi)	180 ° peel (HDPE)	stataattinen shear	dynaaminen shear
6	150	0,94	19	7,8	43	43
1	60	0,85	16	7,6	96	60
3	50	0,97	25	11	17	33
8	55	0,83	23	14	130	59
4	130	0,87	19	18	20	35
5	56	0,77	16	9,6	110	57
7	124	0,93	25	23	15	37
2	41	0,83	23	21	63	52

Kaikilla muilla pareilla, paitsi 3 ja 8, on havaittavissa, että varastomodulin arvo huoneenlämpötilassa on suurempi matalamman kovettumisasteen näytteellä kuin korkeamman kovettumisasteen näytteellä.

*Tack*-mittauksessa liiman täytyy muodostaa sidoksia kosketuspinnan kanssa nopeasti sekuntien aikana. Siksi liiman viskoelastisten ominaisuuksien suhde täytyy olla korkea. Tätä suhdetta kuvaa termi  $\tan \delta$ . *Tack*-arvo mitataan yleensä voimana tai energiana, joka vaaditaan sidoksen katkeamiseen. Liimalla on tällöin oltava korkea moduulus,  $G'$ . [20, s. 42] Taulukosta 31 huomataan, että verrattaessa samoja näytteitä eri kovetusasteilla, matalamman tackin näytteellä on myös matalampi maks( $\tan \delta$ ) arvo. Pääsääntöisesti myös korkeamman kovetusasteen näytteellä on hieman matalampi tack-arvo. Toleranssivälin ollessa *tack*-mittaukselle  $\pm 5$ , ei suoraa johtopäätöstä kuitenkaan voida vetää.

Taulukossa 7.18 on esitetty vastaavat arvot 4 viikkoa olosuhteissa 50 °C ja 70 rh-% vanhennetuista näytteistä.

**Taulukko 7.18** Vanhennetut näytteet

näyte nro	G' (23 °C) [MPa]	maks(tanδ)	Tack (lasi)	180 ° peel (HDPE)	stataattinen shear	dynaaminen shear
6	252	0,77	16	2,1	1300	71
1	207	0,81	13	1,8	1500	71
3	187	0,85	20	1,1	1400	70
8	213	0,78	16	4,8	1300	70
4	248	0,80	18	19	20	44
5	246	0,73	15	18	54	55
7	226	0,85	22	22	19	46
2	173	0,92	21	16	80	57

Vanhennuksen jälkeen varastomoduli huoneenlämpötilassa on korkeampi kuin ennen vanhennusta. Varastomodulin arvo on myös vakioitunut eikä eroja näytteiden välillä juurikaan ole. Maks ( $\tan \delta$ ) arvo on tasaantunut eikä ole havaittavissa yhtä suuria eroja

kuin vanhentamattomissa näytteissä. Edelleen tack-arvo alhaisemmalla kovetusasteella on korkeampi kuin korkeammalla kovetusasteella, mutta toleranssivälin huomioiden ei suora johtopäätöstä voida vetää.

Verrannollisuutta varastomodulin ja mittaustulosten välille ei voida vetää. Tämä saattaa johtua DMTA-mittauksen puutteista mitata pelkästään liiman ominaisuuksia, vaikkakin muissa mittauksissa on selkeästi nähtävissä pintamateriaalin vaikutus liiman ominaisuuksiin ja varsinkin sen vanhenemiseen.

## 8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta kovettuvat liimat tulevat olemaan tulevaisuudessa yhä enemmän käytettyjä ja tutkittuja vaihtoehtoja nykyisille liuotin- ja vesipohjaisille liimoille niiden energiatehokkuuden, liuotinvapauden ja nopean kovettumisen takia. Sen johdosta on tärkeä kehittää uusia sovellusaloja vanhojen sovelluskohteiden rinnalle. Tässä työssä on tutkittu ultraviolettikovettuvien liimojen soveltuvuutta paperipintojen kanssa käytettäväksi sovelluksissa, joihin on nykyisin käytössä vesipohjaisia dispersioliimoja. Tätä ennen ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta kovettuvia liimoja on käytetty pääsääntöisesti vain muovipintojen kanssa.

Ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta kovettuvat liimat polymeroituvat radikaalipolymeraatiolla, jolloin syntyy ristisilloittunut polymeeriverkko. Syntyvän polymeeriverkon ominaisuuksiin vaikuttavat eniten käytettävä fotoinitiaattori ja monomeeri tai oligomeeri. Fotoinitiaattori vastaanottaa ultraviolettisäteilyn, jolloin muodostuu vapaa radikaali. Vapaa radikaali reagoi monomeerin kanssa muodostaen radikaalipolymeerin. Reaktio jatkuu, kunnes tapahtuu terminaatio ja polymeraatioprosessi pysähtyy. Fotoinitiaattorin tärkein ominaisuus on kyky vastaanottaa säteilyä. Fotoinitiaattorin valinnalla voidaan vaikuttaa kovettumisen syvyyteen ja asteeseen. Fotoinitiaattorin tulee vastaanottaa säteilyä mahdollisimman tehokkaasti, jotta polymeroituminen olisi tehokasta.

Tässä työssä tutkittava liima on polyakrylaattipohjainen ultraviolettisäteilyllä kovettava kuumasulaliima. Raakamateriaali on 100 % kiinteä materiaali, joka sulatetaan ennen levittämistä. Levittämisen jälkeen se kovetetaan ultraviolettisäteilyllä, jonka aallonpituus on UV-C alueella eli noin 250–260 nm. Tarraetikettiä valmistettaessa sula hartsi levitetään taustapaperin päälle, jonka jälkeen se kovetetaan. Kovettumisen jälkeen liimapinnan päälle laitetaan pintamateriaali ja tarraetikettilaminaatti puristetaan yhteen ja rullataan rullalle.

Tässä työssä tutkittiin kovettumisasteen vaikutusta tarraetiketin ominaisuuksiin. Kovettumisasteina käytettiin 25 % lamppujen maksimitehosta ja 100 % lamppujen maksimitehosta. Tarraetiketin ominaisuuksiin vaikuttavat myös pintamateriaalin valinta ja liiman sivelymäärä merkittävästi. Myös nämä on otettu huomioon tuloksia tarkasteltaessa. Tarraetiketin tärkeimmät ominaisuudet ovat tarttuvuutta kuvaava *tack*-arvo, adheesiota kuvaava *peel*-arvo sekä koheesiota kuvaava *shear*-arvo. Sen lisäksi tutkittaville näytteille tehtiin muita sen loppukäyttöön vaikuttavia visuaalisia testejä. Nämä olivat *water resistance* –testi, tarttuvuus kylmälle ja kostealle pinnalle sekä koeputkiliputustesti. Näytteitä vanhennettiin kahdessa eri olosuhteessa. Vanhennusolosuhteet olivat 50 °C ja 70 rh-% ja 35 °C ja 75 rh-%. Vanhennusajat olivat 1 viikko, 4 viikkoa ja 12 viikkoa ja ne vaihtelivat eri testeillä.

Työssä huomattiin, että pinnan vaikutus liiman vanhenemiseen oli merkittävä. Tarraetiketit, joissa oli pinta 1, vanhenivat selkeästi ja voimakkaasti, kun taas tarraetiketit, joissa oli pinta 2, vanhenivat vähemmän tai ei ollenkaan. Pintamateriaalin valinnassa tulisi ottaa tämä huomioon. Todennäköisesti pinta 1 oli pinnoittamaton paperi ja pinnassa 2 paperipinta oli pinnoitettu, joka esti kosteuden ja lämmön vaikutuksen liimapintaan.

Sivelymäärän vaikutus tarraetiketin ominaisuuksiin oli merkittävä *tack*- ja *peel*-mittauksissa. Korkemmalla sivelymäärällä saavutetaan korkeampi *tack*- ja *peel*-arvo. Dynaamisen *shear*-mittauksen tuloksiin sivelymäärällä oli vaikutusta. Vaikutus ei ollut yhtä selkeä kuin *tack*- ja *peel*-mittauksilla. Staattisen *shear*-mittauksen tuloksiin sivelymäärällä ei ollut vaikutusta.

Kovettumisasteen vaikutus liiman ominaisuuksiin ei ollut niin selvä kuin alkuasetelmissa ajateltiin. Visuaalisissa testeissä molemmat kovetusasteet toimivat yhtä hyvin. *Tack*-mittauksessa ei havaittu verrannollisuutta tulosten ja kovettumisasteen välillä toleranssivälin sisällä. *Peel*-mittauksessa vanhentamattomilla näytteillä *peel*-arvo oli korkeampi korkeammalla kovettumisasteella, mutta vanhennuksen jälkeen erot olivat poistuneet. Staattisen *shear*-mittauksen tuloksiin kovettumisasteella on vaikutus myös vanhennuksen jälkeen. Korkeammalla kovetusasteella saavutetaan korkeampi *shear*-arvo. Vanhennuksen myötä ero tasaantuu. Dynaamisen *shear*-mittauksessa vanhentamattomilla näytteillä korkeammalla kovettumisasteella saavutetaan korkeampi *shear*-arvo. Vanhennuksen myötä ero pienenee, mutta on silti havaittavissa.

Liiman ominaisuuksien lisäksi näytteistä mitattiin niiden viskoelastisia ominaisuuksia DMTA-mittauksella. DMTA-mittauksessa mitattiin koko tarraetiketin ominaisuuksia, eikä niitä voi suoraan verrata pelkän liiman ominaisuuksiin. DMTA-mittauksessa mitattavat suureet ovat varastomoduli,  $G'$ , häviömoduli  $G''$  ja näiden suhde  $\tan \delta$ . Lämpötila, jossa  $\tan \delta$  saavuttaa maksiminsa kutsutaan lasisiirtymälämpötilaksi. Lämpötila, jossa  $G''$  saavuttaa maksiminsa on yleensä noin 5 °C alhaisempi kuin lasisiirtymälämpötila. Varastomodulin arvolla on suurin vaikutus liiman ominaisuuksiin. Tässä työssä ei kuitenkaan havaittu verrannollisuutta varastomodulin ja liimaarvojen välillä. Eroavaisuuksia kuitenkin tuli näytteiden viskoelastisten ominaisuuksien välillä ja kovettumisasteen vaikutus tuli niissä esille.

DMTA-menetelmällä havaittiin, että kovettamalla liimoja eri lamppujen tehoilla saavutetaan eri kovettumisaste ja liiman viskoelastiset ominaisuudet muuttuvat. Työssä huomattiin kovettumisasteen vaikuttavat joihinkin liiman ominaisuuksiin, mutta eroavaisuudet hävisivät yleensä vanhennuksen myötä. Siitä voidaankin päätellä, että alhaisemman kovettumisasteen liima kovettuu ajan myötä yhtä kovaksi kuin alun perin täysin kovetettu liima. Onkin mahdollista, että 100 % lamppujen tehon käytön sijasta voitaisiin energiaa säästää käyttämällä alhaisempaa lamppujen tehoa. Tämä kuitenkin vaatisi enemmän tutkimista. Kuitenkaan ei voitu osoittaa todeksi alkuoletusta, että liiman ominaisuuksia voitaisiin räätälöidä kovettumisastetta säätelemällä. Tarraetiketin ominaisuuksiin vaikuttavat suuresti myös sivelymäärä ja pinnan valinta, joista varsinkin

pinnan valinta on loppukäyttökohdetta ajatellen merkittävä. Selkeästi huomattiin, että pinnan valinta vaikuttaa eniten liiman vanhenemiseen ajan myötä. Liiman vanheneminen taas muuttaa etiketin ominaisuuksia selkeästi joko parempaan tarttuvuuteen tai etiketin tarttuvuus saattaa kadota lähes kokonaan.

UV-kovettuvat liimat soveltuvat käytettäväksi myös paperipintojen kanssa. On vain otettava huomioon paperin ominaisuudet ja varmistettava liiman vanhenemiskäyttyminen käytettävän pintapaperin kanssa.

## LÄHTEET

- [1] S. Ebnesajjad, "Handbook of Adhesives and Surface Preparation - Technology, Applications and Manufacturing," 2011.
- [2] D. Satas, "Handbook of pressure sensitive adhesive technology," vol. 2. ed., 1989. Van Nostrand Reinhold, New York
- [3] "<http://www.upmraflatac.com/europe/eng/labelstock/adhesives/>," [viitattu 20.7.2012]
- [4] K.W. Allen "Adhesion. 3," 1979, Applied Science Publ, London
- [5] Z. Czech and R. Milker, "Solvent-free radiation-curable polyacrylate pressure-sensitive adhesive systems," *J Appl Polym Sci*, vol. 87, no. 2, pp. 182-191.
- [6] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren and P. Wothers, "Organic chemistry", 2001, Oxford University Press, Oxford
- [7] T. Engel, "Physical chemistry", 2005, Pearson, San Francisco.
- [8] C.E. Housecroft, "Chemistry an introduction to organic, inorganic, and physical chemistry," vol. 3rd ed., 2006.
- [9] P. Suppan, "Chemistry and light", 1994, Royal Society of Chemistry, Cambridge
- [10] D. C., "Photoinitiated crosslinking polymerisation," *Progress in Polymer Science*, vol. 21, no. 4, pp. 593-650.
- [11] Z. Czech, "Development of solvent-free pressure-sensitive adhesive acrylics," *Int J Adhes Adhes*, vol. 24, no. 2, 4, pp. 119-125.
- [12] I. Benedek, "Pressure-Sensitive Adhesives and Applications," ed. 2, 2004, Marcel Dekker, Inc. New York
- [13] I. Skeist "Handbook of adhesives," 1962. Reinhold, New York
- [14] A. Tauber, T. Scherzer, I. Weiß and R. Mehnert, "UV curing of a pressure sensitive adhesive coating studied by real-time FTIR spectroscopy and laboratory scale curing experiments," *J.Coatings Technol.*, vol. 74, no. 927, pp. 41-47.
- [15] "<http://www.basf.com/group/corporate/en/>," [viitattu 3.5.2012]
- [16] G. Bob, "Bonding glass and other substrates with UV curing adhesives," *Int J Adhes Adhes*, vol. 22, no. 5, pp. 405-408.
- [17] C. Decker, "Chapter 5 UV-Radiation curing of adhesives," vol. Volume 2, pp. 303-353.

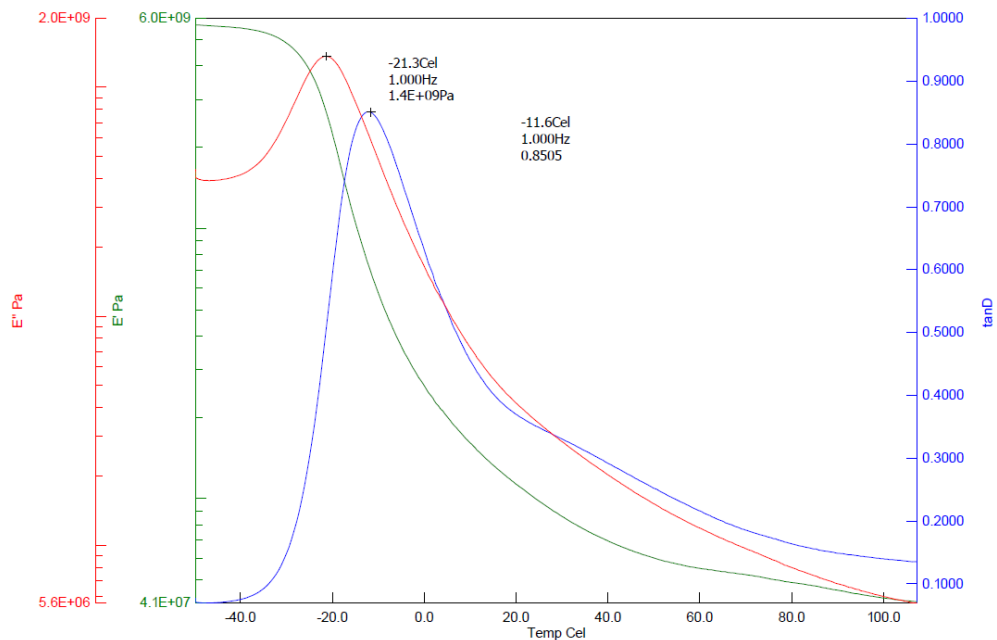
- [18] S.M. Taghizadeh and D. Ghasemi, "Rheological and adhesion properties of acrylic pressure-sensitive adhesives," *J Appl Polym Sci*, vol. 120, no. 1, pp. 411-418.
- [19] C. Zbigniew, "New copolymerizable photoinitiators for radiation curing of acrylic PSA," *Int J Adhes Adhes*, vol. 27, no. 3, 4, pp. 195-199.
- [20] W. Demartean and J.M. Loutz, "Rheology of acrylic dispersions for pressure sensitive adhesives," *Progress in Organic Coatings*, vol. 27, no. 1-4, 0, pp. 33-44.
- [21] C. Manas and K.R. Salil, "Plastics Technology Handbook, 4th edition," 12/19; 2012/05, pp. 3-1-1-104.
- [22] P. Järvelä, "DMTA analyysin sovelluksia," 1995. Tampereen teknillinen korkeakoulu, Tampere
- [23] K. Ruohonen, "Tilastomatematiikka", 2011, saatavilla: "<http://math.tut.fi/~ruohonen/TM.pdf>,".[viitattu 10.5.2012]

Module: DMS  
 Data Name: liima 1 taivutus  
 Measurement Date: 3/1/2012  
 Sample Name: liima 1

Temperature Program:  
 Cel Cel Cel/min min  
 1 -50 120 3 0  
 Sampling: 1.0 s

Sample Shape:  
 Geometry Factor: 4.197E-005 m  
 Length: 20.000 mm  
 Width: 8.620 mm  
 Thickness: 1.370 mm

Comment:  
 Operator S.Pohjonen  
 Amplitudi 40 mikrometria



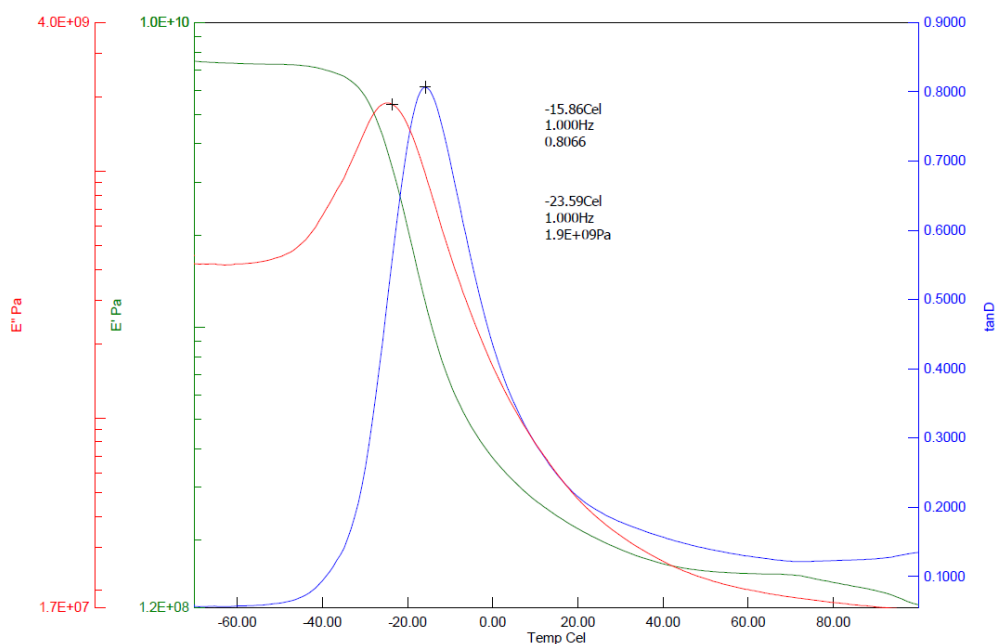
**Näyte 1, vanhentamaton**

Module: DMS  
 Data Name: 1 HL  
 Measurement Date: 3/20/2012  
 Sample Name: 1 HL

Temperature Program:  
 Cel Cel Cel/min min  
 1 -70 120 3 0  
 Sampling: 1.0 s

Sample Shape:  
 Geometry Factor: 3.069E-005 m  
 Length: 20.000 mm  
 Width: 7.020 mm  
 Thickness: 1.320 mm

Comment:  
 Operator S.Pohjonen  
 Amplitudi 40 mikrometria



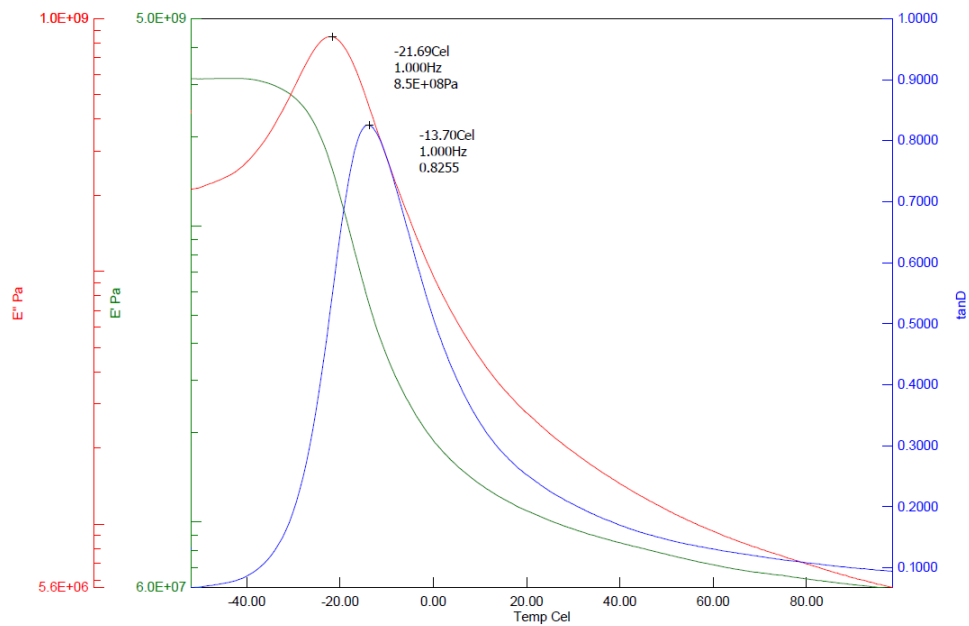
**Näyte 1, vanhentettu**



Module: DMS  
 Data Name: liima 2 taivutus  
 Measurement Date: 3/2/2012  
 Sample Name: liima 2  
 Sample Shape:  
 Geometry Factor: 4.678E-005 m  
 Length: 20.000 mm  
 Width: 6.990 mm  
 Thickness: 1.530 mm

Temperature Program:  
 Cel Cel Cel/min min  
 1 -50 110 3 0  
 Sampling: 1.0 s

Comment:  
 Operator: S.Pohjonen  
 Amplitudi 40 mikrometria

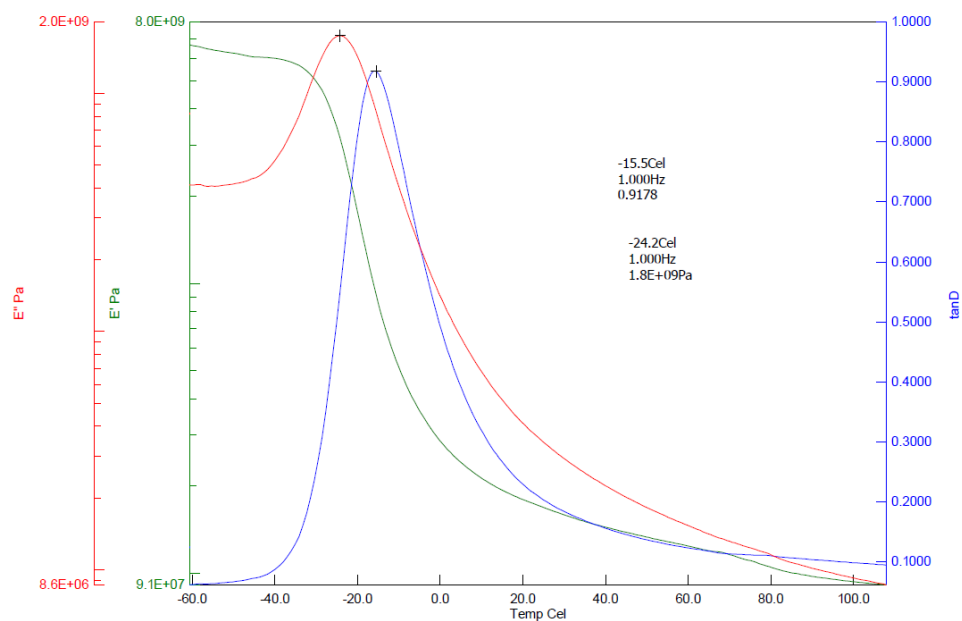


## Näyte 2, vanhentamaton

Module: DMS  
 Data Name: 2 HL  
 Measurement Date: 3/20/2012  
 Sample Name: 2 HL  
 Sample Shape:  
 Geometry Factor: 2.814E-005 m  
 Length: 20.000 mm  
 Width: 7.040 mm  
 Thickness: 1.280 mm

Temperature Program:  
 Cel Cel Cel/min min  
 1 -60 120 3 0  
 Sampling: 1.0 s

Comment:  
 Operator: S.Pohjonen  
 Amplitudi 40 mikrometria



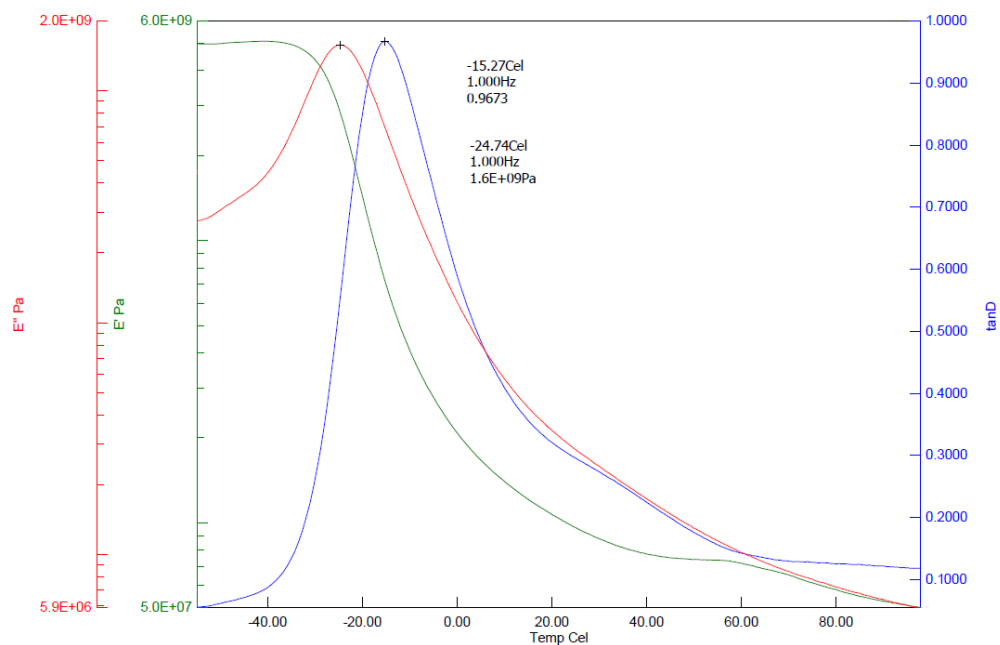
## Näyte 2, vanhennettu

Module: DMS  
 Data Name: liima 3 taivutus  
 Measurement Date: 3/2/2012  
 Sample Name: liima 3

Temperature Program:  
 Cel Cel Cel/min min  
 1 -50 110 3 0  
 Sampling: 1.0 s

Sample Shape:  
 Geometry Factor:  $3.995\text{E}-005$  m  
 Length: 20.000 mm  
 Width: 7.250 mm  
 Thickness: 1.430 mm

Comment:  
 Operator S.Pohjonen  
 Amplitudi 40 mikrometria



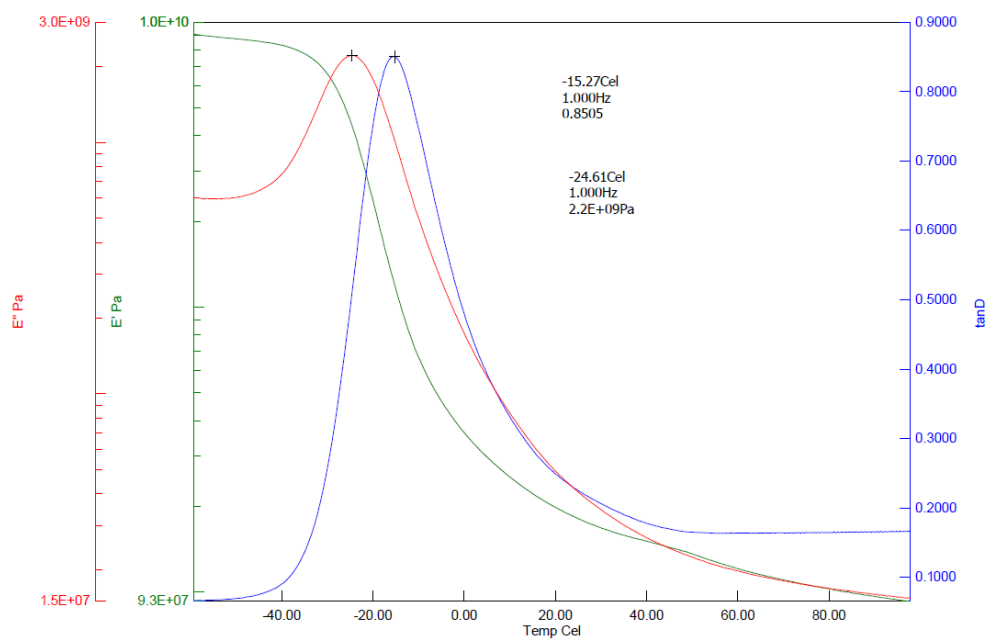
**Näyte 3, vanhentamaton**

Module: DMS  
 Data Name: 3 HL  
 Measurement Date: 3/21/2012  
 Sample Name: 3 HL

Temperature Program:  
 Cel Cel Cel/min min  
 1 -60 110 3 0  
 Sampling: 1.0 s

Sample Shape:  
 Geometry Factor:  $2.785\text{E}-005$  m  
 Length: 20.000 mm  
 Width: 6.660 mm  
 Thickness: 1.300 mm

Comment:  
 Operator S.Pohjonen  
 Amplitudi 40 mikrometria



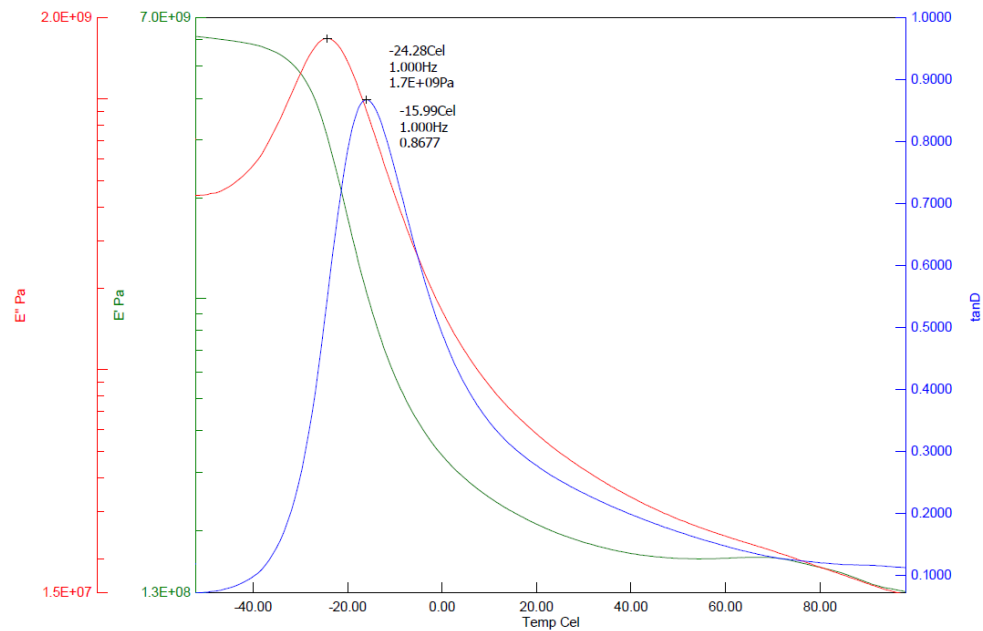
**Näyte 3, vanhennettu**

Module: DMS  
 Data Name: liima 4 taivutus  
 Measurement Date: 3/2/2012  
 Sample Name: liima 4

Temperature Program:  
 1 Cel Cel Cel/min min  
 -50 110 3 0  
 Sampling: 1.0 s

Sample Shape:  
 Geometry Factor: 2.873E-005 m  
 Length: 20.000 mm  
 Width: 6.720 mm  
 Thickness: 1.310 mm

Comment:  
 Operator: S.Pohjonen  
 Amplitudi 40 mikrometria



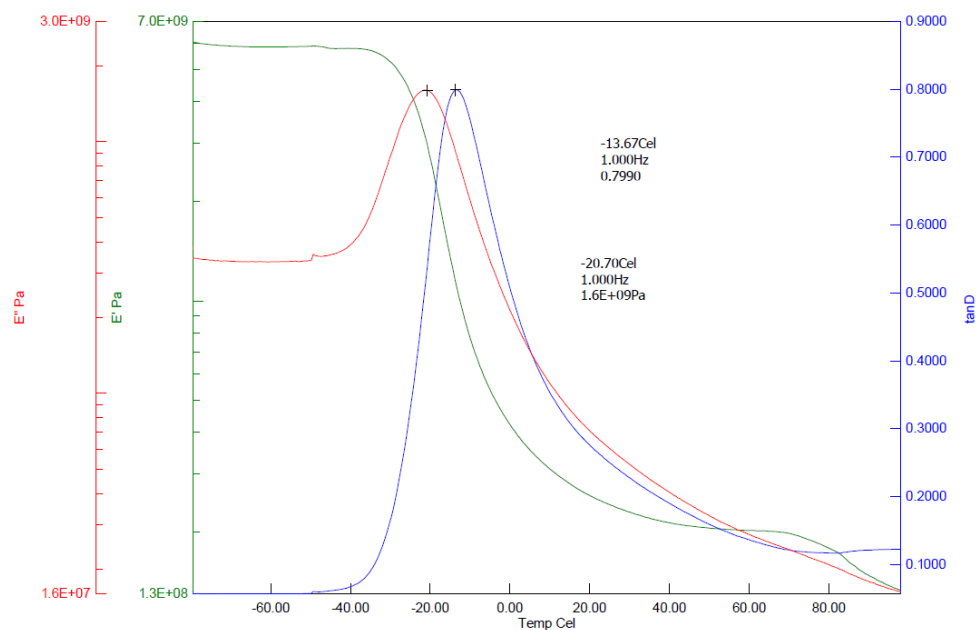
## Näyte 4, vanhentamaton

Module: DMS  
 Data Name: 4 HL  
 Measurement Date: 3/21/2012  
 Sample Name: 4 HL

Temperature Program:  
 1 Cel Cel Cel/min min  
 -80 110 3 0  
 Sampling: 1.0 s

Sample Shape:  
 Geometry Factor: 2.555E-005 m  
 Length: 20.000 mm  
 Width: 7.010 mm  
 Thickness: 1.240 mm

Comment:  
 Operator: S.Pohjonen  
 Amplitudi 40 mikrometria



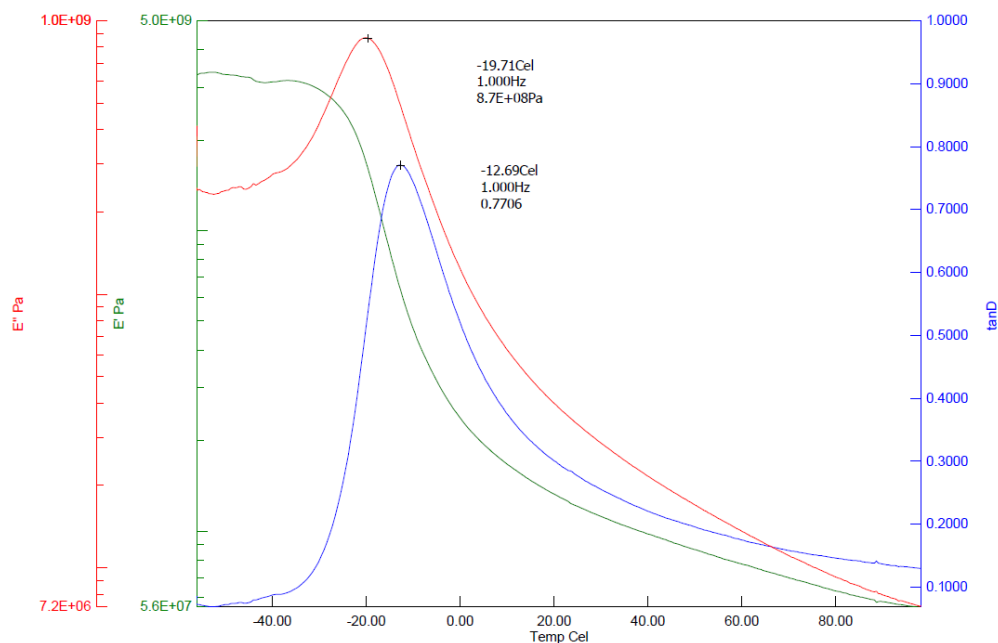
## Näyte 4, vanhennettu

Module: DMS  
 Data Name: liima 5 taivutus  
 Measurement Date: 3/2/2012  
 Sample Name: liima 5

Temperature Program:  
 Cel Cel Cel/min min  
 1 -55 110 3 0  
 Sampling: 1.0 s

Sample Shape:  
 Geometry Factor: 3.595E-005 m  
 Length: 20.000 mm  
 Width: 7.230 mm  
 Thickness: 1.380 mm

Comment:  
 Operator S.Pohjonen  
 Amplitudi 40 mikrometria



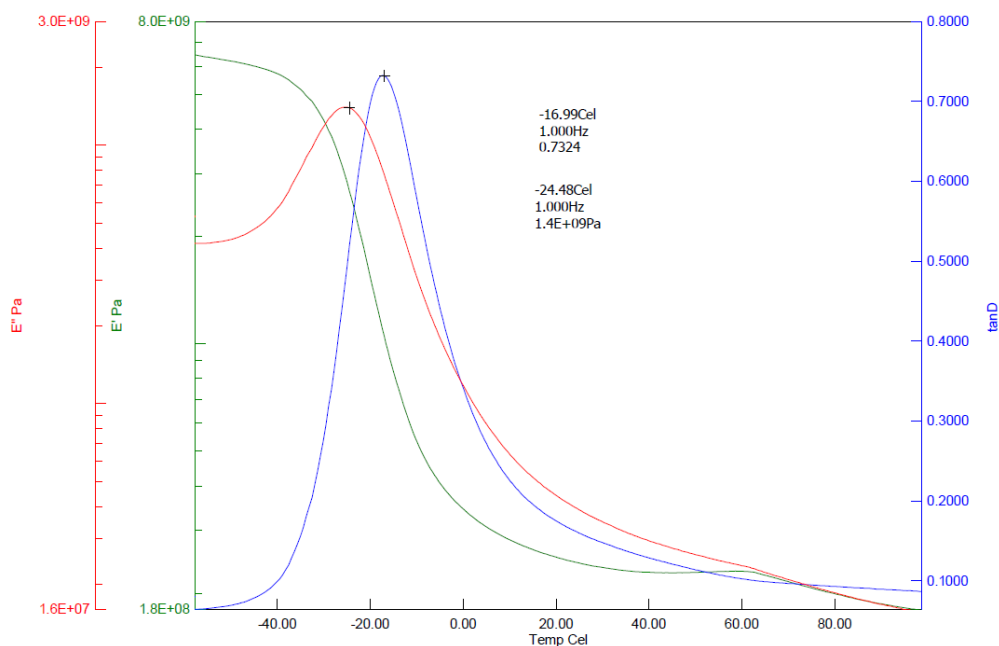
## Näyte 5, vanhentamaton

Module: DMS  
 Data Name: 5 HL  
 Measurement Date: 3/21/2012  
 Sample Name: 5 HL

Temperature Program:  
 Cel Cel Cel/min min  
 1 -60 110 3 0  
 Sampling: 1.0 s

Sample Shape:  
 Geometry Factor: 2.556E-005 m  
 Length: 20.000 mm  
 Width: 6.540 mm  
 Thickness: 1.270 mm

Comment:  
 Operator S.Pohjonen  
 Amplitudi 40 mikrometria



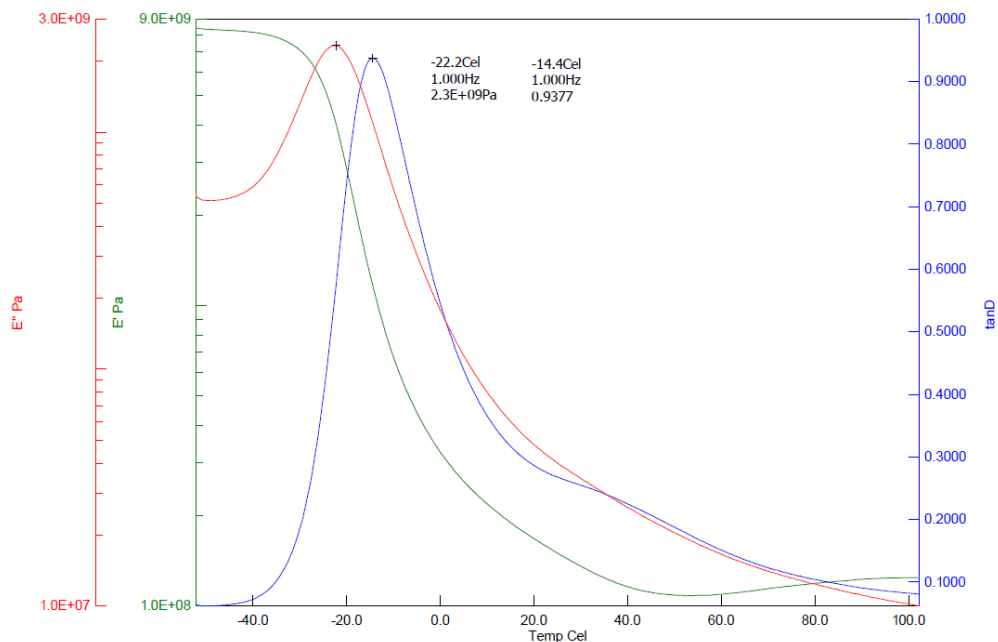
## Näyte 5, vanhennettu

Module: DMS  
 Data Name: liima 6 taivutus  
 Measurement Date: 3/1/2012  
 Sample Name: liima 6

Temperature Program:  
 1 Cel Cel Cel/min min  
 -50 120 3 0  
 Sampling: 1.0 s

Sample Shape:  
 Geometry Factor: 3.226E-005 m  
 Length: 20.000 mm  
 Width: 8.070 mm  
 Thickness: 1.280 mm

Comment:  
 Operator S.Pohjonen  
 Amplitudi 40 mikrometria



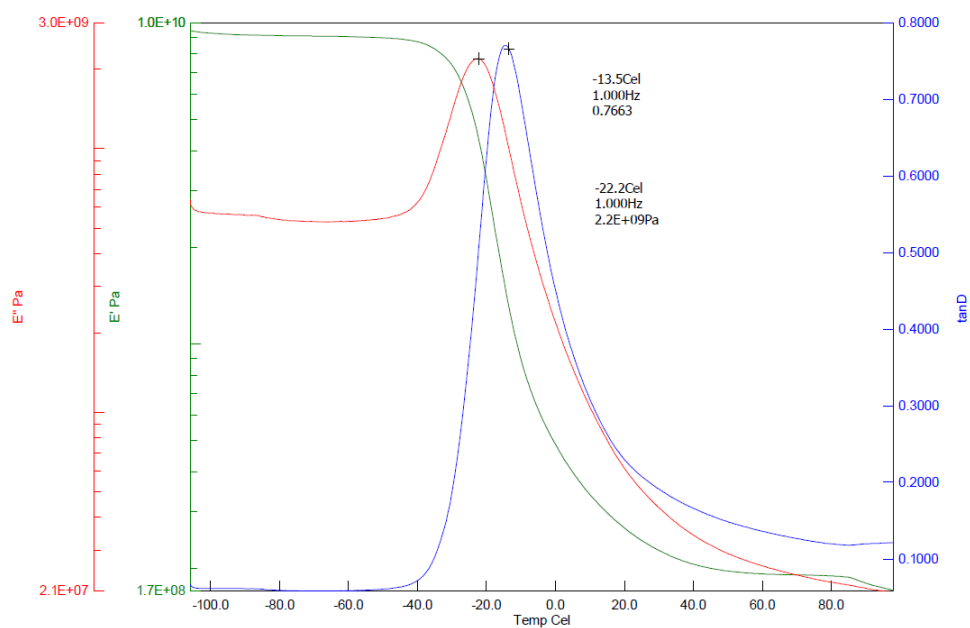
## Näyte 6, vanhentamaton

Module: DMS  
 Data Name: 6 HL  
 Measurement Date: 3/22/2012  
 Sample Name: 6 HL

Temperature Program:  
 1 Cel Cel Cel/min min  
 -100 110 3 0  
 Sampling: 1.0 s

Sample Shape:  
 Geometry Factor: 2.439E-005 m  
 Length: 20.000 mm  
 Width: 6.690 mm  
 Thickness: 1.240 mm

Comment:  
 Operator S.Pohjonen  
 Amplitudi 40 mikrometria



## Näyte 6, vanhennettu

Module: DMS  
 Data Name: liima 7 taivutus  
 Measurement Date: 3/2/2012  
 Sample Name: liima 7

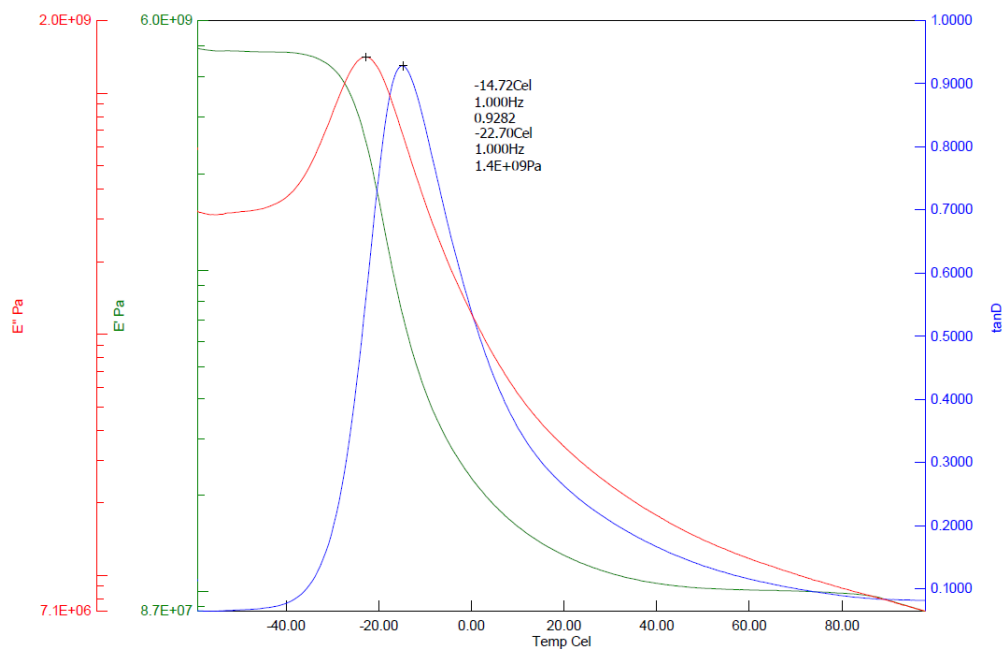
Temperature Program:  

	1	2	3	4
Temp	-60	110	3	0

 Sampling: 1.0 s

Sample Shape:  
 Geometry Factor: 6.420E-005 m  
 Length: 20.000 mm  
 Width: 7.730 mm  
 Thickness: 1.650 mm

Comment:  
 Operator S.Pohjonen  
 Amplitudi 40 mikrometria



### Näyte 7, vanhentamaton

Module: DMS  
 Data Name: 7 HL  
 Measurement Date: 3/22/2012  
 Sample Name: 7 HL

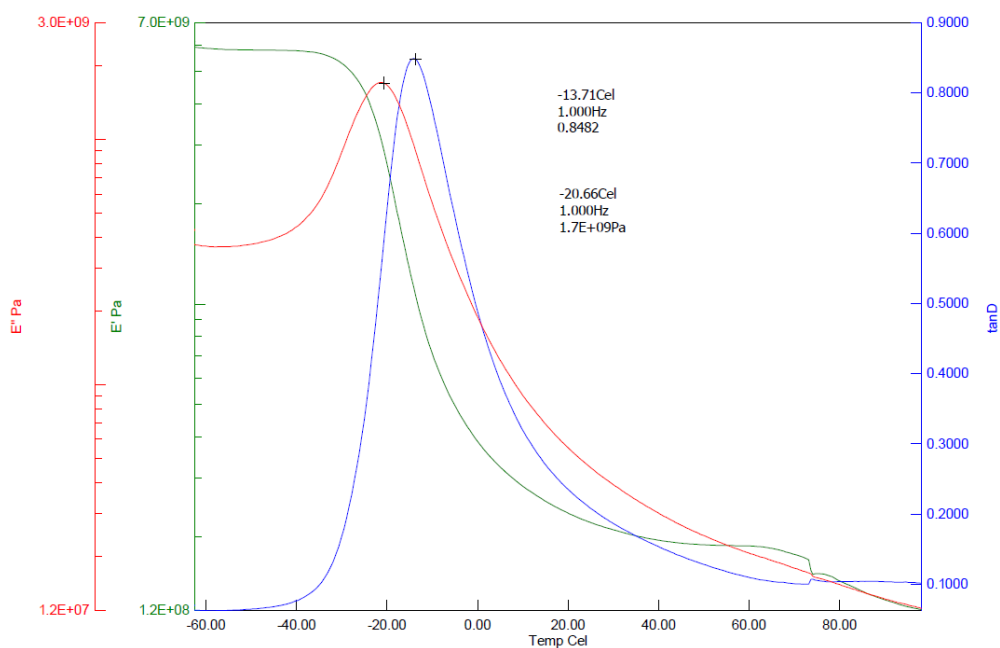
Temperature Program:  

	1	2	3	4
Temp	-60	110	3	0

 Sampling: 1.0 s

Sample Shape:  
 Geometry Factor: 2.692E-005 m  
 Length: 20.000 mm  
 Width: 6.890 mm  
 Thickness: 1.270 mm

Comment:  
 Operator S.Pohjonen  
 Amplitudi 40 mikrometria



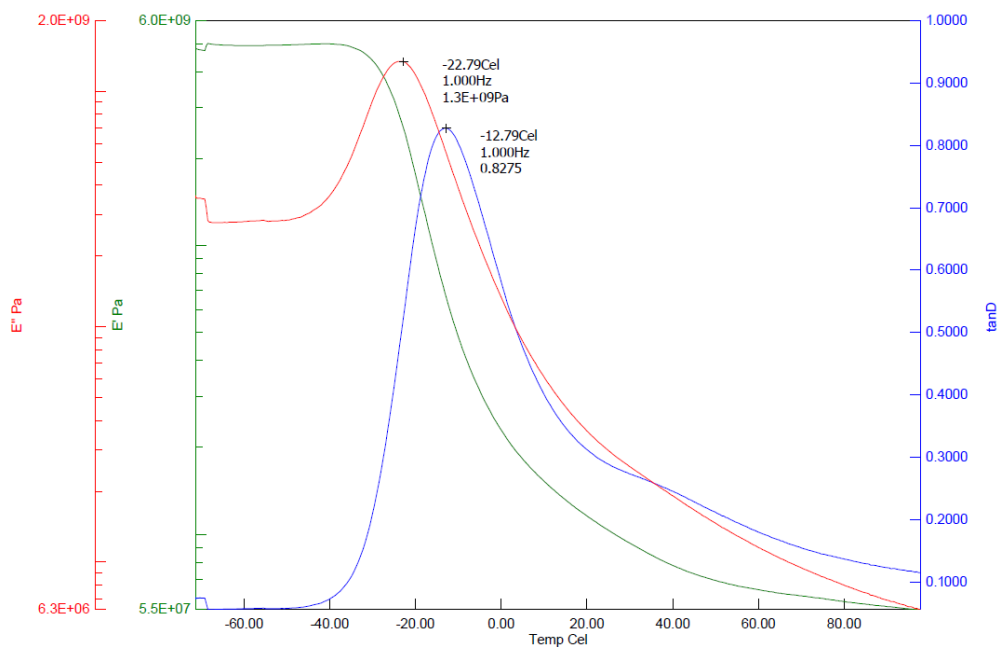
### Näyte 7, vanhennettu

Module: DMS  
 Data Name: liima 8 taivutus  
 Measurement Date: 3/2/2012  
 Sample Name: liima 8

Temperature Program:  
 1 Cel Cel Cel/min min  
 -70 110 3 0  
 Sampling: 1.0 s

Sample Shape:  
 Geometry Factor: 3.532E-005 m  
 Length: 20.000 mm  
 Width: 7.570 mm  
 Thickness: 1.350 mm

Comment:  
 Operator: S.Pohjonen  
 Amplitudi 40 mikrometria



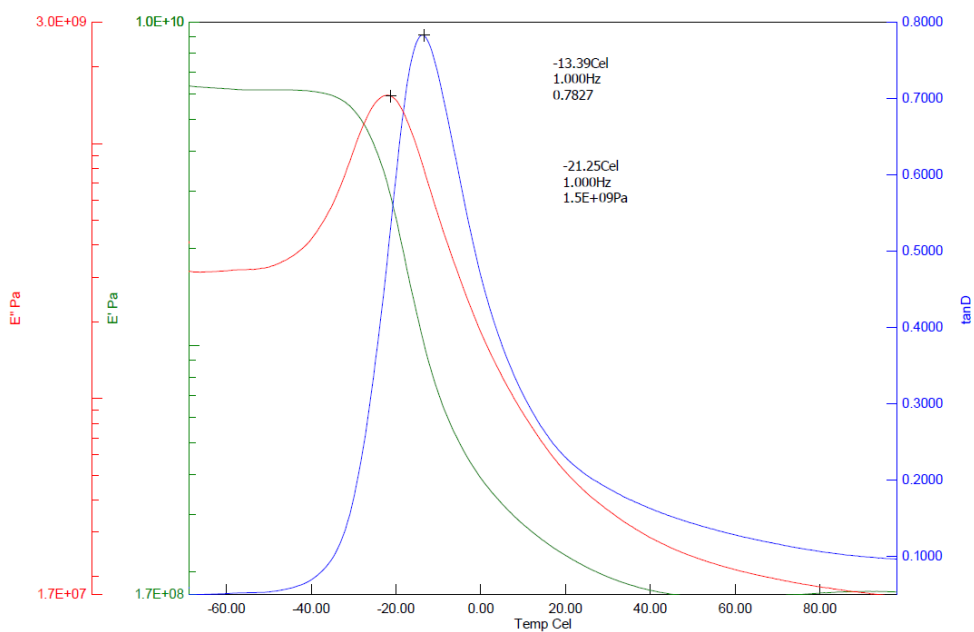
## Näyte 8, vanhentamaton

Module: DMS  
 Data Name: 8 HL  
 Measurement Date: 3/22/2012  
 Sample Name: 8 HL

Temperature Program:  
 1 Cel Cel Cel/min min  
 -70 110 3 0  
 Sampling: 1.0 s

Sample Shape:  
 Geometry Factor: 2.459E-005 m  
 Length: 20.000 mm  
 Width: 6.440 mm  
 Thickness: 1.260 mm

Comment:  
 Operator: S.Pohjonen  
 Amplitudi 40 mikrometria



## Näyte 8, vanhennettu